

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平8-5839

(24) (44) 公告日 平成 8 年 (1996) 1 月 24 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 53/08		9450-4H		
51/12				
// B 0 1 J 23/46	3 1 1	X		
31/20		X		
C 0 7 B 61/00	3 0 0			

発明の数 2 (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-148142	(71) 出願人	999999999 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市鉄砲町 1 番地
(22) 出願日	昭和62年 (1987) 6 月 16 日	(72) 発明者	ジー ポール トレンス アメリカ合衆国テキサス州 コーパス ク リスティ エス モーニングサイド 301
(65) 公開番号	特開昭62-298549	(72) 発明者	ジョー デイ ヘンドリックス アメリカ合衆国テキサス州 コーパス ク リスティ ワンダーリング クリーク 4133
(43) 公開日	昭和62年 (1987) 12 月 25 日	(72) 発明者	デニス デイ デイツキーソン アメリカ合衆国テキサス州 コーパス ク リスティ ロッド フィールド ロード 1818
(31) 優先権主張番号	8 7 4 7 3 4	(74) 代理人	弁理士 斉藤 武彦
(32) 優先日	1986年 6 月 16 日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
		審査官	佐藤 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メタノールのカルボニル化による酢酸の製造における一酸化炭素供給ガスへの水素の添加

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ロジウム触媒を含有する液体反応媒質を保持するカルボニル化反応器中低級カルボン酸より 1 つ少ない炭素原子を有するアルコールより本質的になる供給物を一酸化炭素と反応させることによる該酸の製法において、

該反応の間該反応媒質中有効量の (a) 反応温度において有効量が該反応媒質に可溶性であるヨウ化物塩よりなる群から選択された触媒安定化剤、 (b) 該アルコールに対応する低級炭化水素のヨウ化物誘導体、 (c) 該カルボン酸との該アルコールのエステル、並びに (d) 反応条件において少なくとも 4psi の水素分圧と共に、少なくとも有限量の水を維持することを特徴とする低級カルボン酸の製造方法。

【請求項 2】 該ヨウ化物塩が Ia 及び IIa 属から選択され

2

た金属のヨウ化物塩で又は四級ヨウ化物塩である特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 3】 該ヨウ化物塩がヨウ化リチウム塩である特許請求の範囲第 2 項記載の方法。

【請求項 4】 該水素が少なくとも約 10psi の分圧で維持される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 5】 該水素が少なくとも約 20psi の分圧で維持される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 6】 該水素が少なくとも約 40psi の分圧で維持される特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 7】 水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約 0.3 モル % ~ 約 10 モル % の量で供給されて該水素分圧を維持する特許請求の範囲第 1 項記載の方法。

【請求項 8】 水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及

び水素供給混合物を基にして約0.3モル%～約10モル%の量で供給されて該水素分圧を維持する特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項9】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約1モル%～約5モル%の量で供給されて該水素分圧を維持する特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項10】該水含量が該液体反応媒質の14重量%未満である特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項11】該水が該反応媒質の約1～4重量%の量で存在する特許請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項12】ロジウム触媒を含有する液体反応媒質を保持するカルボニル化反応器中メタノールより本質的になる供給物を一酸化炭素と反応させることによる酢酸の製法において、

該反応媒質中該反応の間有効量の(a)反応温度において有効量が該反応媒質に可溶性であるヨウ化物塩よりなる群から選択された触媒安定化剤、(b)ヨウ化メチル、並びに(c)酢酸メチル、並びに反応条件において少なくとも約4psiの水素分圧と共に、少なくとも有限濃度の水を維持することを特徴とする酢酸の製造方法。

【請求項13】該ヨウ化物塩が四級ヨウ化物塩又は週期律表Ia群及びIIa群の金属よりなる群のメンバーのヨウ化物塩である特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項14】該ヨウ化物塩がアルカリ金属ヨウ化物である特許請求の範囲第13項記載の方法。

【請求項15】ヨウ化物塩がヨウ化リチウムである特許請求の範囲第14項記載の方法。

【請求項16】該反応媒質の水含量が14重量%未満に、ヨウ化リチウム含量が約2重量%～20重量%に、酢酸メチル含量が約0.5重量%～30重量%に維持され、残余が本質的に酢酸よりなり、かつロジウム触媒が該反応物においてロジウムとして計算して約200ppm～約1000ppmの濃度に維持される特許請求の範囲第15項記載の方法。

【請求項17】重量パーセントで、反応媒質中約1～4重量%の水、10～20重量%のヨウ化メチル、12～16重量%のヨウ化メチル、並びに最適触媒安定化が所望される時には0.5～5重量%の酢酸メチル又は最高反応器生産性が所望される時には2～5重量%の酢酸メチルが維持され、残余が本質的に酢酸よりなる特許請求の範囲第16項記載の方法。

【請求項18】該水素が少なくとも約10psiの分圧で維持される特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項19】該水素が少なくとも約20psiの分圧で維持される特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項20】該水素が少なくとも約40psiの分圧で維持される特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項21】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして少なくとも約0.3モル%の量で供給されて該水素分圧を維持する特許請求の範囲

第12項記載の方法。

【請求項22】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約0.3モル%～約10モル%の量で供給されて該水素分圧を維持する特許請求の範囲第12項記載の方法。

【請求項23】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約1モル%～約5モル%の量で供給される特許請求の範囲第16項記載の方法。

【請求項24】該水含量が該液体反応媒質の14重量%未満である特許請求の範囲第22項記載の方法。

【請求項25】該水素が少なくとも約10psiの分圧で維持される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項26】該水素が少なくとも約20psiの分圧で維持される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項27】該水素が少なくとも約40psiの分圧で維持される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項28】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして少なくとも約0.3モル%の量で供給される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項29】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約0.3モル%～約10モル%の量で供給される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【請求項30】水素が該一酸化炭素と共に、一酸化炭素及び水素供給混合物を基にして約1モル%～約5モル%の量で供給される特許請求の範囲第17項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

本発明は、メタノールを酢酸にカルボニル化する改良法に関する。

先行技術の説明

酢酸の合成に現在用いられている方法のうち、商業的に最も有用なものの1つは、1973年10月30日ポーリクらに与えられた米国特許3,769,329に教示されている一酸化炭素によるメタノールの接触カルボニル化である。このカルボニル化触媒は、ヨウ化メチルによつて例示される水素含有触媒プロモーターと共に、液体反応媒質に溶解されるか又は分散されているか、或いは不活性固体に支持されているロジウムよりなる。ロジウムは、多くの形態のうちいずれかで反応系中に導入することができ、可能であるにしても、活性触媒コンプレックス内のロジウム部分のくわしい種類を同定することは関係がない。同様に、ハロゲン化物プロモーターの種類は決定的ではない。特許権者は、きわめて多数の適当なプロモーターを開示しており、その大部分は有機ヨウ化物である。これらの化合物は、安定化剤ではなく、プロモーターとして用いられる。最も典型的かつ有用には、この反応は、液体反応媒質中溶解される触媒によつて実施され、それを通して一酸化炭素ガスが連続的にバブルされる。

ポーリクらは、液体反応媒質が触媒系と配合可能ない

5

ずれの溶媒であることもできること、又例えば、反応させるアルコール、或いは所望のカルボン酸最終生成物とその混合物及び（又は）これらの2種の化合物の混合物よりなつていてよいことを教示している。しかし、特許権者は更に、この方法のため好適な溶媒及び液体反応媒質が所望のカルボン酸、即ちメタノールをカルボニル化して酢酸を得る時には酢酸であることを教示している。ポーリクらは又、反応速度に有益な効果を表わすように反応混合物に水を添加してよいことを開示している。

主として酢酸よりなる溶媒中、又プロモート型触媒を使用するメタノールの酢酸へのカルボニル化を特定して考察すると、この技術を使用する典型的な酢酸プラント中約14~15重量%の水が存在することが、ヨーロッパ特許出願0055618に教示されている。前記反応溶媒から無水又は無水に近い形態で酢酸を回収すること及びこのかなりの量の水から酢酸を分離することは、蒸留中実質的なエネルギー消費及び（又は）溶媒抽出のような追加の処理工程、並びに比較的乾式の材料を取扱う際使用されるものに比して処理装置のうちいくつかの拡大を伴なう。又フョールトイエ及びジエンセン〔*Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* 16, 281~285 (1977)〕は、水を0から14重量%の水に増大させることがメタノールカルボニル化の反応速度を増大させることを示している。約14重量%を超えても反応速度は変化しない。

上述したカルボニル化法の他の1つの欠点は、特に触媒系の一酸化炭素含量が低下する時触媒溶液から生成物を分離する蒸留操作の間に、ロジウム触媒が反応媒質から析出する傾向があることである（EP0055618）。反応媒質の水含量が低下するに従つてこの傾向は増大することが見出されている。かくして、適当な反応速度に十分な水を尚保ちながら、実質的な量の水を含有する反応生成物を処理するコストを低下させるために最小の水濃度においてポーリクらの方法を操作することを試みるのが明らであるように見えるが、触媒活性及び安定性を維持するためかなりの水を要することはこの目的に相反している。

メタノールのようなアルコール又はジメチルエーテルのようなエーテルを、実質的に無水の条件下に酸のアルコールエステルのような特殊な溶媒を使用してこの酸又はエステル誘導体にカルボニル化することができる他の反応系が当該技術において知られている。この生成物の酸は、それ自体溶媒系の1成分であることができる。前記の方法は、イツシキらに1980年7月15日に与えられた米国特許4,212,989に開示され、触媒金属は、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金、ルテニウム、オスミウム、コバルト、鉄、並びにニッケルよりなる群の1メンバーである。いくらか関係がある特許は、同じ特許権者に与えられた米国特許4,336,399であり、ニッケルベースの触媒系が用いられる。特に米国特許4,212,98

6

9を考察すると、本発明に関係があることは、触媒が、ポーリクらによつて用いられている有機ヨウ化物のような、特許権者がプロモーターとして特徴づけているものと共に、ロジウムにより例示されるような、触媒金属、並びに特許権者が有機促進剤（*accelerating agent*）として特徴づけているものよりなるということである。促進剤は、3価窒素、リン、ヒ素、並びにアンチモンの広範囲の有機化合物を包含する。触媒金属と化学量論的配位化合物を形成するのに十分な促進剤（*accelerator*）が使用される。溶媒が酢酸、或いは原料メタノールと混合された酢酸のみよりなる場合には、触媒プロモーターのみ（促進剤なしで）用いられ、完全な収量データは述べられていない。しかし、この場合「大量」の水及びヨウ化水素が生成物中に見出され、これは特許権者の意図に反したと述べられている。

モンサント・カンパニーに対するヨーロッパ公告特許出願第0055618は、ロジウム及びヨウ化物又は臭素成分よりなる触媒を使用するアルコールのカルボニル化を開示しており、この方法では数種の指名された安定化剤のいずれかの添加によつて一酸化炭素欠乏条件の間の析出が軽減される。この反応媒質中、14~15重量%のオーダーの、実質的な量の水が用いられた。試験された安定化剤は、単純なヨウ化物塩を包含していたが、更に有効な安定化剤は、数種の型の特に選択された有機化合物のいずれかであるように思われた。安定化剤としてヨウ化物塩が使用される時には、使用される量は比較的小さく、用いられるべきヨウ化物塩の濃度を選択する際の第1の基準はヨウ化物対ロジウムの比であることを示している。即ち、この特許権者は、触媒のロジウム成分とのリガンドとして存在するヨウ素の量に比し過剰のヨウ素を有することが好適であることを教示している。一般的に言う、この特許権者の教示は、例えば、ヨウ化物塩として添加されるヨウ化物が単に触媒系のプレカーサー成分として機能することであるように思われる。特許権者がヨウ化水素を添加する場合には、彼らはそれをプロモーターヨウ化メチルのプレカーサーと見なしている。単純なヨウ化物イオンがそのまま何か意義を有することも、それらが実質的な過剰で存在して反応の速度を増大させることが望ましいことも明らかな教示はない。即ち、モンサントからのエビイ及びシングルトン〔*Applied Industrial Catalysis*, 1巻, 275~276 (1983)〕は、アルカリ金属のヨウ化物塩がメタノールのロジウム接触カルボニル化において共触媒として不活性であると述べている。

酢酸メチルのようなエステル類、或いはジメチルエーテルのようなエーテル類をカルボニル化して無水酢酸のようなカルボン酸無水物を生成させることは、リズカラへの米国特許4,115,444及びエルペンバツハラへのヘキストに譲渡されているヨーロッパ特許出願第0,008,396号に開示されている。両方の場合共、触媒系は、ロジウ

7

ム、ヨウ化物、並びに3価窒素又はリン化合物よりなる。酢酸は、反応溶媒系の1成分であることができるが、反応生成物ではない。少量の水は、水が市販の形態の反応剤中に見出される程度には受容し得ることが見出されている。しかし、本質的に乾燥した条件がこれらの反応系中保たれるべきである。

ラーキンスらへの米国特許4,374,070は、ロジウム、リチウム、並びにヨウ化物の存在下酢酸メチルのカルボニル化による、勿論、無水である反応媒質中無水酢酸の製造を教示している。リチウムは、ヨウ化リチウム化合物として添加することができる。この反応が、本発明が関係しているものと異なつたものであるという事実は別として、ヨウ化物のようないずれかの特定の形態で存在すること自体が重要であるという教示はない。ヨウ化物イオンそのままが有意義であるという教示はない。この特許は更に、反応器へ2~7容量%の水素を供給してタールの生成を抑え、又酢酸メチルの変換、並びに無水酢酸の産生について反応速度を有意に増大させることを開示している。

一方、Chem. Tech. 1巻, 1971年10月, 600~605頁中の論文において、ジェームスF. ロースらは、モンサントの商業的方法を用いると思われるメタノールの酢酸へのカルボニル化について実施された多くの実験の結果を記載している。この方法は、本質的に前に挙げた米国特許3,769,329 (ポーリクら) に記載されているものである。見出された結果の中には、水素の添加は反応速度に影響しなかつたことがある。水素は、生成物の組成に悪い効果を表わさなかつたので、水素は不活性の希釈剤であると特徴づけられた。前記の知見は、米国特許3,769,329中の開示と矛盾がなく、この特許においては水素、二酸化炭素、メタン、窒素、希ガス、水、並びに軽パラフィン系炭化水素のような不活性の不純物を含有する一酸化炭素流を利用し得るプラントガス流から用いてよく、好ましくない効果はないが、このような場合には全反応圧を増大させて所望の一酸化炭素分圧を維持しなければならないことが開示されている。供給ガス混合物中一酸化炭素の濃度は、1容量%~100容量%であることができる。その上、ポーリクらは、ガス混合物中一酸化炭素は容易にアルコール、例えばブチルアルコールとの反応を受けてペンタン酸を生じるので、このロジウム-ハロゲン接触カルボニル化法が一酸化炭素の水素流を精製するのに容易に適応されることを開示している。

カルボニル化反応中水素の使用を記載している他の1特許は、1985年10月2日公告された英国特許出願GB2155929である。この特定の特許においては、酢酸メチルのカルボニル化による無水酢酸の製法は、カルボニル化反応工程中生成される反応混合物を分離して揮発性成分及びロジウム含有触媒溶液とし、水素含有ガスの存在下分離された触媒溶液を加熱処理し、水素添加された触媒溶液をカルボニル化反応工程に再循環させることよりな

8

る。ロジウム触媒の活性は回復されたことが見出されている。この特許明細書は、本発明がメタノールのカルボニル化にも有用であることを述べている。

日本特許出願82-163034、公開第60-53440号 (1985年3月28日公開) には、ロジウム、3-置換ホスフィン、クロム又はジルコン、並びにヨウ素化合物の存在を有する液相中酢酸メチル及びメタノールの混合物をカルボニル化することよりなる無水酢酸及び酢酸の同時製法が開示されている。一酸化炭素供給物は、1~10モル%の水素を含有して反応の選択性及び触媒活性に影響することができる。混合物中酢酸メチル対メタノールのモル比は、1/3~3/1の範囲であると開示されている。供給物として使用されるメタノールの過剰量を含有する酢酸メチル-メタノール混合物は、得られる無水酢酸の量が少なく、かくして、発明の目的から逸脱し、又反応混合物から無水酢酸を分離しかつ得ることが面倒であるので、避けられるべきである。少量である場合には、水を含有する酢酸メチル-メタノール混合物は、供給物として有用であることが開示されている。

酢酸及び無水酢酸の類似の製法が、1986年2月12日に公告され、ヘキストAGに譲渡されたヨーロッパ特許出願170,965に開示されている。ロジウム及びホスホニウム化合物よりなる触媒系が有機ヨウ化物と共に使用される。約10容量%の水素を反応媒質に添加することができる。

1985年6月19日に公告され、ユニオン・カーバイド・コーポレーションに譲渡されたヨーロッパ特許出願144,935及び144,936は、メタノールから酢酸の産生のようなアルコール類からカルボン酸類の製法を開示している。この2つのヨーロッパ特許出願は、酢酸メチル及び夫々ロジウム金属及びヨウ化リチウム、並びにロジウム金属及びヨウ化リチウムとヨウ化メチルとの混合物を含有する均質触媒系と接触状態のメタノール及び一酸化炭素の接触反応による酢酸の製法を開示している。この公告されたヨーロッパ特許出願は共に、その中に開示されている発明が、アルカリ金属ハロゲン化物ヨウ化メチルを用いるので酸性ハロゲンプロモーターを必要とせず、又その発明が、モンサントへの米国特許第3,769,329に教示されているように、酢酸を選択的に得るために水の存在又は大量のヨウ化メチルの使用も必要としないと述べている。この広い記述の外、ユニオン・カーバイドへのこの公告ヨーロッパ特許出願は、反応速度に対する水の影響について述べていない。

ロジウム触媒の存在下アルコールより1つ多い炭素原子を有するカルボン酸を得るアルコールのカルボニル化の先行技術の方法は、1985年2月8日出願された出願中の同じ譲受人の出願米国連番699,525号及び1985年11月21日公告されたヨーロッパ特許出願161,874に開示されている。その中に開示されているように、酢酸メチル (MeOAc)、ハロゲン化メチル、特にヨウ化メチル (MI)、

並びに触媒として有効な濃度で存在するロジウムよりなる反応媒質中メタノール (MeOH) から酢酸 (HOAc) が得られる。その中の発明は、触媒の安定性及びカルボニル化反応器の生産性が、触媒として有効な量のロジウム、少なくとも有限量の水、酢酸メチル及びヨウ化メチル、並びにヨウ化メチルその他の有機ヨウ化物として存在するヨウ化物含量を超える特定された濃度のヨウ化物イオンと共に、反応媒質中維持されるきわめて低い水の濃度、即ち 4 重量%以下においてさえ (約 14 重量%又は 15 重量%の水を維持する一般的な工業上の実際にもかかわらず)、驚くべき高い水準に維持することができるという発見に主として基づいている。ヨウ化物イオンは、単純な塩として存在し、ヨウ化リチウムが好適である。この出願は、酢酸メチル及びヨウ化物塩が、特に低い反応器水濃度において酢酸を得るメタノールのカルボニル化の速度に影響することにおいて有意なパラメーターである。比較的高い濃度の酢酸メチル及びヨウ化物塩を使用することにより、液体反応媒地が約 0.1 重量%の低濃度 (きわめて低いので広く単に「有限濃度」の水と定義することができる) の水を含有する時においてさえ、驚くべき程度の触媒の安定性及び反応器の生産性が得られる。更に、用いられる反応媒質は、特に酢酸生成物を回収する目的の蒸留が触媒から、反応容器中維持される環境において、ロジウムに対して安定化効果をもつリガンドである一酸化炭素を除去する傾向があるこの方法の生成物回収工程の間、ロジウム触媒の安定性、即ち触媒析出に対する抵抗を改善する。米国連番 699, 525 号は、参考文献として本明細書に組入れられる。

要約すると、同じ譲受人の米国連番 699, 525 に記載されている改良カルボニル化法を除いて、酢酸のようなカルボン酸を生成させるメタノールのようなアルコールのカルボニル化の分野における現在の技術は、高度に安定な触媒系を維持し、かつ液体反応媒質中低い水分の条件において工業的に魅力的な変換速度を得、それによって非常に低い水分によって酸生成物を回収する費用及び資本投資コストを最小にすることができる単純な方法を欠いている。同じ譲受人の米国連番 699, 525 に記載されている改良カルボニル化によつてさえ、尚反応速度を増大させる必要がある。

従つて、従来実施できると考えられていたより低い水分を有する液体反応媒質を使用して、同じ譲受人の米国連番 699, 525 に開示されているものより早い増大したカルボニル化速度において、メタノールにより例示されるような、アルコールを酢酸のようなカルボン酸誘導体にカルボニル化することができる反応系を提供することが本発明の目的である。反応系の水分とは関係なく、改善された安定性をもつ、即ち、それからの固体触媒の析出に対して抵抗性が大きい触媒系を提供することが本発明の他の目的である。先行技術中使用される高水分系に比して副生物プロピオン酸及び二酸化炭素の望ましくない

生成を実質的に減少させることを特徴とする触媒系を提供することも関連した目的である。他の目的は、次の説明から明らかになる。

発明の要約

広義には、本発明は、アルコールより 1 つ多い炭素原子を有するカルボン酸を得るアルコールのロジウム接触カルボニル化の改良である。特に、本発明は、メタノールのカルボニル化による酢酸の製造に向けられる。カルボン酸へのアルコールのロジウム接触カルボニル化のための反応媒質中水素の存在は、反応速度に対して有益な効果を有することが本発明者によつて見出された。反応媒質が約 1.4 重量%未満のきわめて低い水の濃度を有する時、この効果が特に見出される。

本発明にほれば、ロジウム触媒、カルボニル化反応の酸生成物によつてカルボニル化されるアルコールのエステル、アルコールに対応する炭化水素のハロゲン化物誘導体、特にヨウ化物、並びに炭化水素ハロゲン化物として存在するヨウ化物より多い量で存在するヨウ化物イオンよりなる反応媒質の存在下に、水濃度が約 14 重量%より低い場合であり、かつ反応媒質が更に反応器中少なくとも約 4.0 psi の水素分圧を与える量の水素を含有する場合に、液相でアルコールを一酸化炭素と反応させることによつて飽和アルコールがカルボン酸に変換される。水素は、好適には一酸化炭素と共に水素を供給することによつて与えられる。

好適な実施態様の説明

次の説明は、酢酸を得るメタノールのカルボニル化に向けられる。しかし、この技術は、メタノールの高級同族体をカルボニル化して酢酸の高級同族体を生成させるのに応用可能である。

酢酸へのメタノールのロジウム接触カルボニル化のための反応系の最適の成果を維持するために満足させることが必要である 2 つの規準がある。このことは、その上生成物の回収の間にロジウム触媒が析出しない安定な触媒系の維持である。第 1 に、反応器中に含有される液体反応媒質の単位容量又は重量あたり単位時間あたり生成する酢酸の量によつて測定される、カルボニル化反応器自体の高い生産性を維持することが望ましい。これは、「反応器生産性」又は「反応器空間-時間収量」と称してよい。ここでも又現在存在する技術は、この目的を達成するための本発明で記載される方法を教示していないが、反応器生産性を維持する必要性を認識している。

第 2 に、本発明の方法の改良は、カルボニル化反応器及び生成物回収系を共に包含する組合せ系における最終的に回収される濃酢酸によつて測定される、最適の生産性の維持を企図している。生成物回収系の詳細は、本開示に直接には関係ないが、当該技術熟練者なら誰でも、流れの中に水が多ければ多い程生成物回収-精製系における操作コスト及び資本投資が大きくなることを認識するであろう。かくして、「反応生産性」の外に考慮され

るべき「系生産性」もあり、「系生産性」は、水が粗生成物の流れからの残留物から取り除く程度による。この系が乾燥していればいる程反応生産性が維持されるかぎり全体の系の生産性は高くなる。

本発明の方法の改良は、最適の反応器生産性、又最適の全体の系の生産性に向けられる。基本的には、当該技術の現在の状態は、止むを得ず液体反応媒質中比較的高い水分を受け入れ、その結果反応物及び第1次の生成物回収系から最初回収される粗酢酸中望ましくない程高い水分を受け入れるように思われる。

前に説明したとおり、当該技術の現在の状態によるカルボニル化反応の速度は、米国特許3,769,329;EP0055618;並びにフョールトイエ及びジエンセン(1977)によつて教示されているとおり、反応媒質中の水の濃度に高度に依存している。即ち、水の濃度は、約14~15重量%まで下げられるので、反応の速度は低下する。触媒は又、低い一酸化炭素分圧の方法の流れの中に存在する時、不活性化及び析出を一層受けやすくなる。しかし、新規な反応媒質を用いることによつて、増大した酢酸生産能を、約14重量%より低い水の濃度において達成することができ、本発明者らによつて発見された(約14重量%を超える水分においては、反応速度は、特に水の濃度に依存しない)。

本発明の目的のためには、用いられる触媒は、ロジウム成分及びハロゲンプロモーターを包含し、その中でハロゲンは臭素又はヨードである。一般に、本発明の触媒系のロジウム成分は、ハロゲン成分とのロジウムの配位化合物の形態で存在し、ハロゲン成分は、前記配位化合物のリガンドの少なくとも1つを与えると考えられる。ロジウム及びハロゲンの配位の外に、一酸化炭素リガンドは、ロジウムと配位化合物又はコンプレックスを形成する。

本発明における触媒系のロジウム成分は、ロジウム金属、ロジウム塩及び酸化物、有機ロジウム化合物、ロジウムの配位化合物等の形態のロジウムを反応帯中に導入することによつて得られる。

触媒系のハロゲンプロモーター成分は、有機ハロゲン化物よりなるハロゲン化合物から構成される。かくして、アルキル、アリール、並びに置換アルキル又はアリールハロゲン化物を使用することができる。好適には、ハロゲン化物プロモーターは、アルキル残基がカルボニル化される供給物アルコールのアルキル残基に対応するアルキルハロゲン化物の形態で存在する。例えば、酢酸へのメタノールのカルボニル化においては、ハロゲン化物プロモーターは、ハロゲン化メチル、更に好適にはヨウ化メチルよりなる。

用いられる液体反応媒質は、触媒系と配合可能ないずれからの溶媒を含んでよく、純アルコール類、アルコール原料及び(又は)所望のカルボン酸の混合物及び(又は)これらの2種の化合物のエステルを包含するこ

とができる。本発明の目的のために好適な溶媒及び液体反応媒質は、カルボン酸生成物よりなる。かくして、酢酸へのメタノールのカルボキシル化においては、好適な溶媒は酢酸である。

水も反応媒質に添加されるが、十分な反応速度を達成するために実用的であると従来教示されているものよりかなり低い濃度においてである。本発明において述べられている型のロジウム接触カルボニル化反応においては、水の添加は、反応速度に対して有益な効果を表わすことが知られている(米国特許第3,769,329号)。かくして、商業上の操作は、少なくとも14重量%の水の濃度において実施される(EP0055618)。従つて、前記の高い水の濃度の水準を用いて得られる反応速度に実質的に等しい又それより早い反応速度が、14重量%未満、又0.1重量%の低い水の濃度を用いて達成することができることは、全く予期されないことである。本発明によれば、所望の反応速度は、カルボニル化されるアルコール及びカルボニル化反応の酸生成物に対応するエステル、並びにその上ヨウ化メチルその他の有機ハロゲン化物のようなプロモーターとして存在するヨウ化物である追加のヨウ化物イオンを反応媒質中包含させることによつて、低い水の濃度においてさえ得られる。かくして、酢酸へのメタノールのカルボニル化においては、エステルは酢酸メチルであり、追加のヨウ化物プロモーターは、ヨウ化物塩であり、ヨウ化リチウムが好適である。

低い水の濃度下では、酢酸メチル及びヨウ化リチウムは、これらの成分の各々の比較的高い濃度が存在する時にのみ速度プロモーターとして作用すること、又これらの成分が共に同時に存在する時の方がプロモーションは高いことが見出された。このことは、同じ譲受人の米国連番第699,525号の開示の前の先行技術においては認識されていなかった。本発明の反応媒質中使用されるヨウ化リチウムの濃度は、わずかの先行技術がこの種の反応系においてハロゲン化物塩の使用を取扱っているものに比較してかなり高いと考えられる。

約2重量%より大きい酢酸メチルの濃度を有する反応媒質は、反応速度を増大させるためだけではなく、高い水の濃度においてさえ、ロジウム触媒の安定性に対する高い酢酸メチル濃度の悪い効果のために、それを安定化させるためにもヨウ化リチウムが必要であることも本発明者らによつて発見された。次の表I中述べられている水、ヨウ化物塩、酢酸メチル、並びにヨウ化メチルの量(表中には、広い範囲及び好適、或いは最適の範囲が共に述べられている)が、触媒の安定化及び反応速度の強化を得るために必要であることが、種々の反応成分について本発明者らによつて決定された。「好適な」範囲は、前に説明されたとおり第1の生成物回収系を含む全系の最適の効果の見地から好適であるものである。安全化、又速度の強化の両方について推奨される濃度は、1つの例外を除いて同じであることがわかる:1つの例外

13

は、酢酸メチルについて「好適な」範囲は、触媒の安定化のために0.5～5重量%であるが、最適の速度の強化のために2～5重量%であることである。広義には、勿論、このことは、いずれの場合にせよ、0.5～5重量%であれば満足できること、しかし、あるプラントの操作の状況において最高にすることを目的とするのが触媒の安定化か、又は最高の速度の強化であるかによつて、所望の酢酸メチルの範囲の底未満には、最高の速度の強化が求められる時よりわずかに高い。

表 1

	安定化		速度強化	
	広重量%	好適重量%	広重量%	好適重量%
H ₂ O	0.1-20	1-4	0.1-20	1-4
無機ヨウ化物(例LiI)	2-20	10-20	2-20	10-20
MeOAc	0.5-30	0.5-5	0.5-30	2-5
MeI	5-20	12-16	5-20	12-16
HOAc	残余	残余	残余	残余
Rh (mm)	200-1000	300-600	200-1000	300-600

反応物への重要な添加及び本発明の主題は、有限濃度の水素である。先行技術は、一酸化炭素供給流中水素不純物が悪いことがあるということに関係し、その他の場合には単なる不活性希釈剤として水素を特徴づけることを発見したが、水分が商業上の実際よりかなり低い本発明の反応媒質を用いる時には、反応器中の水素は、単に不活性ガスではなく、カルボン酸の産生のための反応速度を実際に改善することが本発明者らによつて見出された。所望のカルボン酸に対する改善された反応速度を達成するためには、カルボニル化反応器は、150～250℃及び15～40気圧の全反応圧の反応器の条件において少なくとも約4psiの水素分圧を有するべきである。好適には、水素分圧は、少なくとも約10psi、更に好適には、少なくとも約20psiであり、40psiの高い水素分圧でも速度の強化を与える。150psiを超えるH₂分圧は、反応速度を実質的に改善すると考えられないが、40psiより高いH₂の分圧も本発明によつて企図されている。ここで述べられる圧力はすべて絶対圧をいう。

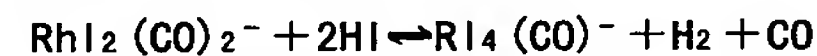
カルボニル化反応器中水素は、一酸化炭素供給物と共に少量の水素を供給することによつて与えられる。カルボニル化反応器中所望の水素分圧を達成するためには、供給物中水素の所要量は全く小さい。例えば、一酸化炭素及び窒素のような、不活性反応ガスの正常な通気を用いて、約4psi～約40psiの反応器中水素分圧を維持させるためには、約0.3モル%～2.5モル%の水素の供給濃度が必要なすべてである。反応物中十分な水素を与えるため約0.3モル%～10モル%の水素供給濃度が有用である。好適には供給流中約1モル%～5モル%のH₂は、カルボン酸生成物を生成させるために所望の反応速度の強化を与える。共供給された水素、並びに反応の間に生成した

14

水素を含む生成物ガスの通気をコントロールすることは、反応器中水素の分圧に影響を与えることが容易にわかる。不活性ガス副生物の定常状態濃度を反応器中形成し、かくして反応が反応器一酸化炭素分圧に依存性になる点まで反応器一酸化炭素分圧を低下させることができるかぎり、生成物ガスの定常状態通気を単に低下させるのではなく、供給流に水素を含ませることによつて水素分圧をコントロールすることが好適である。

見出されたことは、カルボニル化反応器への水素の添加がカルボン酸の産生速度を増大を生じ、かくして、酢酸へのメタノールのカルボニル化において、比較的高い水素の水準が特に維持されていないメタノールのカルボニル化に比して、酢酸の増大した産生速度を生じることである。このことは、水素が不活性希釈剤としてのみ特徴づけられ、反応速度に好ましくない効果をもたないという先行技術において認識されているものと反している。水素が反応速度に対して有する効果に関して本発明において見出された差異は、低い量の水、即ち約14重量%より低く、好適には反応媒質の約1～4重量%の水分を有する反応媒質の使用の結果であると考えられる。更に、酢酸の産生速度が増大するのみではなく、少なくとも4.0psiのカルボニル化反応器中水素分圧を与えることにより、特に水素分圧が約20psiに近づく時二酸化炭素の生成速度が著しく低下する。

カルボニル化反応器中水素分圧を増大させることによつて見出される、特に酢酸の産生の場合の、反応速度の増大は、水ガスシフト反応：



に含まれるRh^I/Rh^{III}平衡のシフトを含むと考えられる。従つて、水素分圧が増大するに従つて、Rh^I/Rh^{III}の比が増大し、その結果酢酸の増大した速度及び減少した二酸化炭素生成物の生成によつて示されるとおり、カルボニル化の速度は増大し、水ガスシフト反応は減少する。

本発明の教示に従つてカルボニル化することができる有用な原料は、1～20の炭素原子を有するアルコール類を包含する。好適な原料は、1～10の炭素原子を有するアルコール類、更に好適には1～5の炭素原子のアルコール類である。メタノールは、特に好適な供給物であり、本発明の教示に従つて酢酸に変換される。

本発明によれば、カルボニル化反応は、液相にある上に定義された原料アルコールを、ロジウム触媒、ハロゲン含有プロモーター成分、アルキルエステル、並びに追加の可溶性ヨウ化物イオンを含有する液体反応媒質にバブルされるガス状一酸化炭素と、カルボニル化生成物を生成させるのに適当な温度及び圧力の条件において、密に接触させることによつて実施することができる。かくして、供給物がメタノールである場合には、ハロゲン含有プロモーター成分はヨウ化メチルよりなり、アルキルエステルは酢酸メチルよりなり、ヨウ化物塩は、有用で

15

ある数種の可溶性ヨウ化物塩よりなる。重要であるのは、この触媒系におけるヨウ化物イオンの濃度であり、ヨウ化物に随伴する陽イオンではないこと、又ヨウ化物のあるモル濃度においては、陽イオンの種類は、ヨウ化物濃度の効果程有意でないことが認識される。金属ヨウ化物塩のいずれでも、或いはいずれかの有機陽イオンのいずれのヨウ化物塩でも、所望の水準のヨウ化物を得るのに十分反応媒質中塩が可溶性であるかぎり、使用することができる。ヨウ化物塩は、有機陽イオンの四級塩又は無機陽イオンのヨウ化物塩であることができ、CRCプレス、クリーブランド、オハイオにより発行された“Handbook of Chemistry and Physics”1975~76 (56版) 中述べられている、週期律表Ia族及びIIa族の金属よりなる群のメンバーのヨウ化物塩である。特に、アルカリ金属ヨウ化物が有用であり、ヨウ化リチウムが好適である。

反応温度は約150~250℃であり、約180~220℃の温度範囲が好適な範囲である。反応器中一酸化炭素の分圧は、広く変動することができるが、典型的には約2~30気圧、好適には約4~15気圧である。副生物の分圧及び含有される液体の蒸気圧の故に、全反応器圧力は約15~40気圧である。

本発明の改良がその中で使用される、用いることができる反応系は、(a) 液相カルボニル化反応器、(b) いわゆる「クラツシャー」、並びに(c) 「ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラム」よりなる。カルボニル化反応器は、典型的には反応性液体内容物が自動的に一定の水準に維持される攪拌型オートクレブである。この反応器中に新しいメタノール、反応媒質中少なくとも有限の濃度の水を維持するのに十分な水、フラツシャーベースから再循環された触媒溶液、並びにヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラムのオーバーヘッドから再循環されたヨウ化メチル及び酢酸メチルが連続的に導入される。別の蒸留系が、粗酢酸を回収し、反応器に触媒溶液、ヨウ化メチル、並びに酢酸メチルを再循環させる手段を与えるかぎり、用いることができる。好適な方法においては、混合一酸化炭素/水素供給物を、カルボニル化反応器中に、内容物を攪拌するため使用される攪拌機の直下に連続的に導入される。混合ガス供給物は、勿論、この手段によつて反応性液体を通して十分分散される。ガス状パージ流は、反応器から通気されてガス状副生物の形成を防止し、ある全反応器圧力において定められた一酸化炭素分圧を維持する。ガスの通気をコントロールすることにより、反応器中水素分圧をコントロールすることが可能である。反応器の温度は、自動的にコントロールされ、一酸化炭素/水素供給物は、所望の全反応器圧を維持するのに十分な速度で導入される。

液体生成物は、その中に一定の水準を維持するのに十分な速度でカルボニル化反応器から取り出され、その上端と下端の中間の点においてフラツシャーに導入され

16

る。フラツシャーにおいては、触媒溶液はベース流(少量の酢酸メチル、ヨウ化メチル及び水と共に、主としてロジウム及びヨウ化物塩を含有する酢酸)として取り出され、一方フラツシャーのオーバーヘッドは、ヨウ化メチル、酢酸メチル並びに水と共に、大部分生成物酢酸よりなる。メタン、水素、並びに二酸化炭素のようなガス状副生物と共に、一酸化炭素及び水素の一部分が、フラツシャーの先端から出てくる。

ヨウ化メチル-酢酸スプリッターカラムのベースから取り出される生成物酢酸(ベース付近の側流としても取り出すことができる)は、当該技術熟練者に明らかであり、かつ本発明の範囲外である方法によつて、所望に応じ最終精製のために取り出される。主としてヨウ化メチル及び酢酸メチルよりなる、ヨウ化メチル-酢酸スプリッターからのオーバーヘッドは、新しいヨウ化メチル、液体反応媒質中のヨウ化メチルの所望の濃度をカルボニル化反応器中で維持するのに十分な速度で導入される新しいヨウ化メチルと共に、カルボニル化反応器中に導入される。新しいヨウ化メチルは、フラツシャー及びカルボニル化反応器通気流中ヨウ化メチルの損失を補償するために必要とされる。

主要な反応コントロール法は、反応器の液体含量、並びに反応器通気中ガスの一酸化炭素及び水素含量を連続的に分析し、これらの分析に基づいて、一酸化炭素、水素、水、メタノール、並びにヨウ化メチルの流れをコントロールして特定された反応媒質組成を維持することよりなる。カルボニル化反応器へのメタノールの添加は、メタノールについてその含量の分析によるのではなく、酢酸メチル含量についての分析によることが更に説明されるべきである。メタノールがカルボニル化反応器にはいる時、その大部分は、ほとんどただちに酢酸メチルに変換される。

本発明の方法は、回分法としてか又は連続法として操作することができる。回分操作においては、反応剤は、液体触媒溶液中に仕込まれ、次に所望の温度及び圧力条件として後、生成物が反応混合物から分離される。上述した連続法においては、触媒系は、液状に維持され、反応剤は、所望の温度及び圧力において触媒系を含有する反応帯に連続的に供給される。上述したように、触媒系、未反応の供給物、平衡成分、並びに所望の生成物を含有する溶液の一部分を取り出すことによつて連続的に取り出される。次に所望の生成物は、前記の溶液から分離されて、未反応供給物及び平衡成分も含む溶液を含有する触媒を再循環させることができる。

実施例

第1及び2図は、反応速度及び副生物の生成に対する水素分圧の影響が評価された例1に対応する。第3~27図は、酢酸へのメタノールのカルボニル化における反応媒質成分の相互作用、特にカルボニル化の速度及び触媒の安定性に対するヨウ化物塩及び酢酸メチルの効果を例

17

示するために実験が実施された比較例2~26の対応する。比較例2~28は、反応器への水素の添加なしに行なわれた。これらの図のうち若干は、回分オートクレープ中実施された実験を記述し、若干は、連続パイロットプラント中実施された実験の結果を呈示し、若干は、触媒の安定性を研究するように特に設計された回分操作型ガラス容器中得られた結果に基づく。

パイロットプラントは、反応器として攪拌型オートクレープ、次いで2つの生成物回収系蒸留工程が含まれた、前述した方式で操作された。方法をコントロールする図式は、同じく上述されたとおりであった。すべての場合反応器の温度は、約190℃~195℃であった。全反応器圧は、約28気圧であり、一酸化炭素分圧は、約8~12気圧であった。各々の場合、対応する図中特にリストされていないが、残余の液体反応媒質は酢酸であった。反応速度は、ロジウム濃度に正比例するので、又異なった実験の比較を容易にするために、図中述べられている実験におけるSTYは、別に明示されないかぎり、400ppmのロジウムに標準化されている。

回分実験においては、適当に腐食抵抗性のオートクレープに、三ヨウ化ロジウム（典型的には得られた混合物中200~500ppmのロジウム含量）を仕込んだ。オートクレープを密封し、一酸化炭素約28.2気圧まで加圧し、圧力を25℃においてチェックした。この後オートクレープをゆつくりその一酸化炭素含量まで通気し、次に一酸化炭素で4.4気圧まで加圧することによって2回フラッシュし、次いで通気した。次にオートクレープを、一酸化炭素で11.2気圧まで加圧し、185℃~190℃に加熱し、その後オートクレープに備えられている攪拌機を始動させた。次にオートクレープを更に一酸化炭素で28.4気圧まで加圧した。反応の速度は、ある時間に消費された一酸化炭素のモニターすることによって決定し、一方理想ガス律を一酸化炭素に適用した。反応速度は、時間対一酸化炭素のプロットから決定し、得られたデータは、次に一酸化炭素に対して理想ガスの挙動を仮定してカルボニル化反応速度に変換した。

ガラス容器は、ガラス管から加工され、150℃において2気圧（ゲージ）を超えない圧力において運転されるよう設計された2つの並んだ容器から構成された。実験を実施するために、ガラス容器の各々に、最初所望の重量のロジウム（RhI₃のような塩として）、HI、酢酸、水、並びに安定化剤を仕込んだ。次に両容器を、一酸化炭素で約1.8気圧に加圧し、ロジウムを溶解するために油浴中130℃又は150℃に加熱した。次に一酸化炭素を、背圧レギュレーター系によって所望の一定の圧力を維持しながら、ガス導入管を通して毎分47mlで溶液中にバブルさせた。1時間後、ロジウム塩は、ロジウムカルボニル化合物の形態で完全に溶解した。一酸化炭素を窒素で置換し、全圧力を約1気圧（ゲージ）まで低下させた。これを、安定性実験の初期時間と考えた。試料を試料採

18

取口を通して取り出し、5~10分間遠心分離し、透明な遠沈液を可溶性ロジウム含量について分析した。

例1

反応速度及び副生物生成に対する水素分圧の効果を、攪拌型反応器よりなる連続操作装置中評価し、それから生成物を連続的に取り出して前述した方式で後処理した。反応媒質は、4重量%の水、3重量%の酢酸メチル、12重量%のヨウ化メチル、並びに10~12重量%のLiIよりなっていた。ロジウム濃度を、325ppmから約800ppmまで変動させた。

純一酸化炭素供給物を用いて基本条件を実施し、CO及びH₂の混合供給物中、それぞれ0.3モル%、1.3モル%及び2.5モル%の水素を含有する3つの比較実験を実施した。結果を表IIに示す。

見られるように、供給流中きわめて低い水素濃度においてさえ、酢酸の産生は増大し、重要なことには、二酸化炭素の産生は大幅に減少した。1psi~40psiの範囲にわたって反応器水素分圧が増大するに従って、酢酸の産生について反応速度は大幅に増大し、CO₂産生は低下した。

第1、並びに2図は、カルボニル化反応器中水素分圧と対比して、酢酸産生及びCO₂副生物生成について表II中並べられているものをグラフで例示する。

表 II*

H ₂ pp (psi)	HOAC STY (M/LHr)	CO ₂ (%HOAC STY)	
3.3	10.4	0.26	100モル%CO供給物
2.1	9.4	0.40	
2.1	9.3	0.41	
2.4	9.4	0.38	
2.9	9.6	0.40	
2.8	9.8	0.39	
1.6	9.4	0.39	
1.7	9.9	0.38	
1.6	10.0	0.33	
4.3	10.5	0.25	99.7モル%CO+0.3モル%H ₂ 供給物
6.7	10.0	0.26	
8.5	10.6	0.28	
8.1	10.5	0.25	
19.4	12.2	0.10	98.7モル%CO+1.3モル%H ₂ 供給物
21.3	13.1	0.08	
19.7	13.3	0.09	
20.8	11.9	0.16	97.5モル%CO+2.5モル%H ₂ 供給物
22.1	11.9	0.14	
38.7	12.8	0.08	
38.1	12.6	0.09	

* 反応器組成：4wt.%H₂O、3wt.%MeOAc、12wt.%MeI、10wt.%LiI、400ppmRh
反応器条件：190℃、28気圧の全圧

例2~26

これらの比較例は、酢酸へのメタノールのカルボニル化における反応媒質成分の相互作用を例示するために実施された実験の産物である。これらの比較例においては、水素が一酸化炭素と共に供給されるかぎり、約3psiより低い水素分圧が維持された。

図面に述べられている情報にもどり、数の順で図面を考えると：

第3～11図は、回分実験の結果を示す。第3図は、反応系の水分を低下させると、反応空間一時間収量が低下すること、しかし高い酢酸メチル及びヨウ化メチルと共に反応媒質中高いヨウ化リチウムを用いると、驚くべき低い水の濃度において良好なカルボニル化速度が得られることを例示する。それは又、回分式オートクレーブ及び連続ユニットにおいて得られるデータの一致を示す。第4図は、空間一時間収量がヨウ化リチウム濃度を増大させると共に増大することを例示する。特に高い水の濃度においてはデータにいくらかの分散があるが、ヨウ化リチウムの濃度を増大させると、水の濃度を低下させる、外の場合には反応速度に対する好ましくない効果であるものを移動させる。低い水（2重量%）におけるヨウ化物の効果は、きわめてよく定められており、印象的である。

第5図は、酢酸メチル濃度が有意な因子であること、又ヨウ化リチウム安定化剤の使用を相関していることを実証する。ヨウ化リチウムの存在の有無共に、酢酸メチルの濃度を10重量%よりいくらか下まで増大させると、空間一時間収量を増大させるが、20%のヨウ化リチウムが反応媒質中に存在すると、ある酢酸メチル濃度における空間一時間収量は、比較的低い水の濃度においてさえヨウ化リチウムが存在しない時観察されるもののおよそ2倍である。

第6図は、変動するヨウ化リチウム濃度をもつ反応媒質中ヨウ化メチル濃度の意義を例示する。ヨウ化リチウムのない場合には、空間一時間収量は、ヨウ化メチル濃度の増大と共に増大するが、空間一時間収量は比較的低い。混合物中2.5重量%のヨウ化リチウムの場合には、空間一時間収量は、ない場合より高いが、尚ヨウ化メチル依存性を示す。11重量%のヨウ化リチウムの場合には、空間一時間収量は更に高く、尚ヨウ化メチルの増大と共に増大を示す。

第7図は、驚くべきことではないが、反応媒質中ロジウム濃度の増大と共に空間一時間収量が増大することを実証する。しかし、ヨウ化リチウムがない時結果は最も悪く、2.5重量%のヨウ化リチウムがある時の方がよく、ヨウ化リチウム濃度が14重量%である時最良（ここに例示される範囲内で）であることが更に実証される。

第8図は、反応媒質中水を増大させると、ロジウム触媒析出の速度は低下することを例示する。又第8図において、ヨウ化リチウムを添加することによるヨウ化物部分増大は、あるヨウ化水素及び水の濃度における反応媒

質からロジウムの析出の速度が低下することが例示される。第9図は、低い（3重量%）水の濃度における、又2つの温度（130℃及び150℃）におけるヨウ化リチウムの安定化効果を例示する。低い方の温度においては、およそ6重量%のヨウ化リチウムは、15重量%の水を含有し、かつ安定化剤を必要としない反応媒質を使用する時得られる結果と同じ触媒の安定性を紹来する。高温においては、約15重量%のヨウ化リチウムが適当である。第10図においては、ヨウ化メチルの不存在下、記載された組成の反応媒質中8時間又はそれ以下の後きわめて少量のロジウムが溶液状態で残留することが実証される。

回分式オートクレーブ中得られたデータに基づく第11図は、反応触媒を安定化する際有意義な因子であるのがハロゲン化物（この場合ヨウ化物）部分であることを例示する。例えば、約0.28モル濃度のヨウ化物において時間あたり（低い）ロジウムの損失は、ヨウ化物の源とは無関係に本質的に同じであることが特に注記される。

第12図は、第13～37図と同じく、その操作が前に説明されている連続ユニットから取られたデータを呈示する。第12図自身は、高い酢酸メチルと共に高いヨウ化リチウムが、反応媒質中水の濃度を低下させる空間一時間収量に対する悪い効果を打消すことを例示する。16～21重量%のヨウ化リチウム及び4重量%の酢酸メチルを用いると、反応媒質中2重量%の水において得られる空間一時間収量は、1重量%の酢酸メチル及び0～2.5重量%のヨウ化リチウムと共に、例えば、およそ10重量%の比較的高い水の濃度において得られたものとほとんど同じであることがわかる。ところで、第12図中並べられている4重量%の酢酸メチルにおけるデータの点についてヨウ化リチウム濃度の1つの範囲があることが説明されるべきである。このことは、定常状態のヨウ化リチウム含量が、反応器の水及び酢酸メチル含量の変化によつて影響されるヨウ化リチウムと酢酸メチルとの間の平衡によつて決定されるという事実のためである。このことは、後（第22図）で示される。このことは、続く類似の図についてもあてはまる。

第13図は、反応速度が、ヨウ化リチウムの高濃度においてさえ水の濃度に依存すること、しかし、約1重量%の水においては、高いヨウ化リチウムの使用がリットル一時間あたり約10～12モルまでの反応速度を生じること、又約2重量%を超えると高いヨウ化リチウムの使用が8重量%の水及びそれ以上において得られたもの（第12図）とほとんど同じ空間一時間収量を生じingことを例示する。

第14及び15図は、反応媒質中2つの酢酸メチルの水準において酢酸の空間一時間収量を増大させる際のヨウ化リチウムを増大させる効果を説明する。これらのデータは、連続ユニットからのものであり、第4図（これは回分式オートクレーブからのデータを呈示する）に関連して読むことができる。

第15図に示される、高い水（8重量%）及び低い酢酸メチル（1重量%）の条件下メタノールのカルボニル化の速度に対するヨウ化リチウムの効果は、第14図と、又第4図（回分）と比較する時、0～20重量%のヨウ化リチウムの範囲で比較的小さい（約18%の速度の増大）ように思われる。これらの差異は、主として異なつた図における実験において使用された、異なつた酢酸メチル及び水の濃度のためである。酢酸メチルが高い程、又水の濃度が低い程、速度に対するヨウ化リチウムの効果は高い。ヨウ化リチウムはRh触媒を安定化するので、精製列における処理量を増大させるために反応器の水の濃度を低下させることが可能になる。又酢酸メチル濃度を増大させることに関連して水の濃度を低下させる場合には、第14図（4重量%の水、4重量%の酢酸メチル、0～21重量%のヨウ化リチウム；0～21重量%のヨウ化リチウムから23～50%の速度の増大）において、又第4図（2～8重量%の水、27重量%の酢酸メチル及び2～20%のヨウ化リチウム、2～20重量%のヨウ化リチウムから200%の速度の増大）において示されるように、ヨウ化リチウムによる有意の速度の増強が観察される。従つて、ヨウ化リチウムの添加は、低い速度及びきびしい触媒の不安定性のゆえに従来不可能であつた。低い水及び高い酢酸メチル（第12図）の新しい濃度範囲における操作を可能にする。ヨウ化リチウムのための速度の増強についての外の証拠が第4図に与えられ、それは、水の濃度が低くなる程、又酢酸メチルの濃度高くなる程、ヨウ化リチウムの速度増強効果が大きくなることを示す。

酢酸の空間一時間収量に対する酢酸メチル（高いヨウ化リチウム濃度の存在下）は、第16及び17図に示される。両方の場合共酢酸メチルを添加する効果は、約4～5重量%の水準まで有益であり、その後効果は、水準化するか（第17図）又はわずかに低下する。0～約3重量%の間では、酢酸メチルを添加する有益な効果は著しい。20重量%のヨウ化リチウムを使用することは、10重量%を使用するより有益であることが見られ、空間一時間収量は、4重量%の場合に比して、8重量%の水の場合の方がいくらかよい。

第18及び19図は、期待されるとおり、ヨウ化メチル濃度及びロジウム濃度をそれぞれ増大させる時、酢酸空間一時間収量が増大することを示す。

第20図は、反応副生物として（望ましくない）二酸化炭素の生成に対するヨウ化リチウム、酢酸メチル、並びに水の効果为例示する。16～21重量%のヨウ化リチウム及び4重量%の酢酸メチルを使用する時、二酸化炭素の発生は、0～2.5重量%のヨウ化リチウム及び1重量%のみの酢酸メチルを使用する時よりはるかに低い。ある反応媒体について水分を減少させることは、二酸化炭素の生成の速度を低下させる効果を有することも注記されるべきである。本発明のヨウ化リチウム又は均等な安定化剤を使用することにより、このようにして二酸化炭素

の生成を減少させることは、低水反応媒質中操作することの他の予期されない結果であり、その使用は、これらの安定化剤を用いることによつて可能となる。第21, 22, 23及び24図は、二酸化炭素の生成に対する、低い水濃度（4～8重量%）におけるヨウ化リチウム、酢酸メチル、並びにヨウ化メチルの個々の効果を更に示す。第22図は又、種々のヨウ化リチウム濃度におけるヨウ化水素の平衡濃度を示す。

第25図は、反応媒質中ヨウ化リチウムと酢酸リチウムとの間に存在する平衡：



を取扱い、水分を減少させると共に反応媒質の酢酸リチウム含量は増大し、この効果は、4重量%の場合に比して12重量%の酢酸メチルが存在する時の方が大きい。ヨウ化リチウムと酢酸リチウムとの間のこの平衡は、反応媒質の水分に依存し、たまたま、触媒系の挙動に好ましくない効果を有しないことが見出されている。即ち、この平衡は、所望の場合には、酢酸リチウムその他のリチウム塩を添加することによつて、反応媒質のヨウ化リチウム濃度の増大を許容する。この平衡のゆえに、反応速度に対してヨウ化リチウムの効果を酢酸リチウムのそれを区別することができず、ヨウ化リチウム及び酢酸リチウムは共に、特に低い水の濃度をもつ触媒溶液の場合、反応速度を増大させる。しかし、重要な因子は、酢酸リチウムか又はヨウ化リチウムを添加すれば、溶液状態の両塩の同じ平衡混合物が最終的に得られることである。

第26及び27図は、連続ユニット中反応媒質からのロジウムの損失の研究の結果を示し、第26図は、ヨウ化リチウム濃度を増大させると、変動する水濃度において、又2つの異なる酢酸メチル濃度においてロジウムの損失を大幅に低下させることを実証し、一方第27図は、比較的高い水の濃度において、比較的小さいロジウムの損失があり、12重量%の比較的高い酢酸メチル濃度に近づくことは、4重量%の酢酸メチルを使用するのに比してロジウムの損失を増大させることを実証する。

例27

次の実験は、攪拌型反応器よりなる連続操作装置中実施され、それから生成物を、前述した方式で後処理するために連続的に抜き取つた。カルボニル化反応器は、バブルを含まない状態で外温において測定して、約1800mlの液体反応媒質を含有していた。その含量は、実験期間を通して周期的に分析され、これらの分析は、液体反応媒質中約13～16重量%のヨウ化メチル、4～5重量%の酢酸メチル、19～19.5重量%のヨウ化リチウム、4～5重量%の水、並びに310～335ppmのロジウムを維持するような方式で、反応器にはいるいくつかの流れのフローをコントロールするのに用いられた。反応媒質の残余は酢酸であつた。実験を開始する前、カルボニル化反応器に、最初約16重量%の水、12重量%のヨウ化メチル、0.7重量%の酢酸メチル、並びに残余の酢酸の混合物を仕

23

込み、全混合物は、ロジウムカルボニルヨウ化物化合物中約400ppmのロジウムを含有していた。このロジウム化合物は、約110℃において15~20重量%の水を含有する酢酸に三ヨウ化ロジウムを溶解し、一方約1気圧又はそれ以上の圧力において一酸化炭素をこの混合物にスパージすることによつて製造することができる。

操作の間反応器の温度を約189℃~191℃に維持した。圧力は、約28気圧に維持された。一酸化炭素は、攪拌機の刃の下のスパージャーの位置を通して連続的に導入され、ガスの連続電気は、毎時約15リットル（外温及び圧力）において反応器の上部に含まれる蒸気スペースの上端から抜き取られた。反応器ヘッドスペース中一酸化炭素分圧は、約13気圧に維持された。

反応器内の液の水準を感知するレベルコントロールを用いて、液体反応生成物を連続的に抜き取り、約2.4ヘッド圧において運転される単一トレーフラツシヤーのトレー上に供給した。フラツシヤー中に供給された液のうち、約35%は、ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラム中更に再蒸留するためにオーバーヘッド蒸留され、一方残余は、カラムの基部から取り出され、カルボニル化反

応器にもどされた。この流れは、主として酢酸よりなり、触媒を含有していた。

ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラムは20のトレーを有し、前述したフラツシヤーからのオーバーヘッドは、底から15番目のトレーに導入された。このスプリッターカラムは、1気圧のヘッド圧において、1:1の還流比を用いて操作された。このカラム中に最初導入された供給物のうち、約60%をオーバーヘッドで取り、カルボニル化反応器に再循環された。この流れは、主としてヨウ化メチル、又少量の酢酸メチルを含有していた。カルボニル化反応器中所望のヨウ化メチル含量を維持するのに必要とされたヨウ化メチルの補給は、カルボニル化反応器にもどされる前に、この再循環流中に導入されあ。ヨウ化メチル導入の速度は、反応器及びフラツシヤーを離れる通気流の周期的分析によつて定められ、これらの方法の損失を補給するのに十分なヨウ化メチルが導入された。又カルボニル化反応器にはいる直前にこの流れの中に、反応器液体媒質中所望の酢酸メチル含量を維持するのに十分なメタノールが導入された。（メタノールは、反応器にはいるとほとんど直ちに酢酸メチルに変換される）。反応器中所望の水分を維持するのに必要とされた水も、このヨウ化メチル再循環流と共に導入された。

好適には、留出液流のいずれかの中に回収される水は、反応器に再循環される。この反応中水の消費はきわめて少量である。生成物回収系中いずれかの点で水相が生成する場合には、おそらくヨウ化メチルを含有し、そ

24

れは反応器にもどされるべきである。

ヨウ化メチルー酢酸スプリッターカラムからの残留流は、本発明の範囲外の常法により所望に応じて更に精製されるように、粗酢酸生成物として抜き取られた。前に説明されたとおり、この操作の主な目的は、少量のみを水を含有するこの点において粗酢酸を得ることであつた。

前述したように運転された系を用いると、ヨウ化メチルー酢酸スプリッターの基部から取り出された粗酢酸生成物中酢酸のSTYは、カルボニル化反応器中含有される液体反応媒質のリットルあたり毎時約14グラムモルの酢酸（純酢酸として計算）であり、該液体反応媒質の容量は、外温において測定された。この粗酢酸の水分は約4~7重量%であつた。これは、先行技術の常法に従つて、カルボニル化反応器が反応媒質中約15重量%の水分によつて操作される、同じロジウム濃度による20~25重量%の水分及び13のSTYと比較されるべきである。

カルボニル化反応器の内容物の周期的分析によつて示されるように、フラツシヤーカラム及びこのカラムからカルボニル化反応器に触媒溶液を再循環させるトランスファラインに触媒のきわめて少量の析出しかなかつたが、先行技術におけるようにヨウ化物塩のない溶液を用いて本発明者らの実験を行えば、重大な触媒損失の問題が予想されたであろう。

他のヨウ化物塩を使用する時には、コントロールする因子は、どの塩が用いられても供給されるヨウ化物部分の濃度である。即ち、ある濃度のヨウ化リチウムを用いて得られる有益な結果は、有効であることが知られているあるヨウ化リチウムの濃度を用いて得られるのとモル当量のヨウ化物の濃度が同じであるような濃度で他のヨウ化物塩が使用される時には、それらを用いても得られる。

前述した低水分法により反応系を操作することの予期されない効果は又、生成物酢酸中の存在がいくつかの理由で好ましくない副生物プロピオン酸の生成の速度の大幅な低下（マグニチュードのオーダー）があることである。再び先行技術の比較的高い水分の操作条件に比して、望ましくない反応生成物である、水素及び二酸化炭素の生成の速度の実質的な低下がある。これらは、一酸化炭素及び水からの水-ガスシフト反応によつて形成される。次の表（表III）は、4~5重量%の水の上の条件において得られたプロピオン酸（HOPr）、二酸化炭素、並びに水素の収量を、先行技術の特徴である反応系（ヨウ化物塩なし）において14~15重量%の水を使用し得られたものと比較する。この反応系の酢酸メチル含量は、高水分媒質において約1重量%、低水分系において約4重量%であつた。

25

26

反応器 H ₂ O	表		HOPr (mm)	酢酸MeOHを基にした収量 %
	CO ₂ メイク (CO ₂ モル数/100モルのHOAc)	H ₂ メイク (H ₂ モル数/100モルのHOAc)		
14-15% (ヨウ化物塩なし)	2.3	1.9	1435(1)	99(2)
4-5% (上述したヨウ化物塩)	0.2	0.1	91(1)	99(2)

(1) MeI-HOAcスプリッターの基部からの酸生成物

(2) 約、実験誤差範囲内計算されたとおり、収量は「低水分」の場合わずかに高かった。

例28

他のヨウ化物塩は、反応媒質中同じヨウ化物部分濃度において、ヨウ化リチウムと同様に有効である。例えば、例27中記載された連続反応系において、ヨウ化物塩がヨウ化ナトリウムである実験を行なった。例27中ヨウ化リチウムの場合に記載されたのと同様であるが、ヨウ化リチウムに比してヨウ化ナトリウムの限定された溶解度の理由でヨウ化物濃度を低下させて操作して、下の表IVに述べられている条件下に実験を行ない、表中各々の場合残余を酢酸が補充した。

表示された結果は、ヨウ化物部分の同じ濃度において、ヨウ化ナトリウムがヨウ化リチウムと同じ好結果を生じたことを示す。特定すると、示された精度内で、結果は同一であつた。先行技術の特徴である高い水の濃度を使用するが、ヨウ化物塩がない時には、酢酸空間一時間収量はわずかに高かったが、このことは、4重量%ではなく14重量%の水を含有する粗反応媒質をもつ回収系を処理しなければならないという代償を払つたということが留意されるべきである。又、本発明の実際の応用においては、ヨウ化物の濃度は、好適には示された9.4重量%より高かったはずであるが、これは実際には好適である比較的高い濃度を使用することを溶解度特性が排除するヨウ化ナトリウムを用いて比較性を維持するために本例において使用することができた最高濃度であつたことが留意されるべきである。

表 IV

プロモーター/安定化剤ヨウ化物塩	NaI	LiI
無機モウ化物 (重量%)	9.5	9.4
温度 (°C)	190	190
圧力 (気圧)	28	28
水 (重量%)	4.0	4.0
ヨウ化メチル (重量%)	12.2	12.1
酢酸メチル (重量%)	3.1	3.1
ロジウム (mm)	400	400
酢酸STY (モル/1時)	14.3	12.7
二酸化炭素STY (モル/1時)	0.39	0.35
プロピオン酸メイク速度 (ポンド/MMポンド酢酸)	150	109
ロジウム損失 (mm/時)	0.75	0.73

種々のヨウ化物塩を使用することの効果は、下の表Vに述べられている。これらのデータはすべて、前述した方式で操作された回分式オートクレーブ中実施された実

験からである。これらのデータは、他のヨウ化物塩がヨウ化リチウムと同様の加速（プロモーター）作用を有することを示す。第11図は、数種の特定のヨウ化物の安定化作用を示す。しかし、反応媒質が正常な操作温度よりはるかに低く冷却される時、これらの多くはきわめて高い溶解度を有さない。ヨウ化リチウムは、そのすぐれた溶解度のゆえに好適であることに 변りない。

表 V

種々のヨウ化物源によるメタノールカルボニル化の速度
回分式オートクレーブ
仕込：19重量%のMeI、472mmのRh、27重量%のMeOAc、0.75MのI⁻(10重量%のLiI当量)

28.2絶対気圧 190°C

塩	2重量%の H ₂ O STY	4-5重量%の H ₂ O STY	注
塩なし	3.0	10.9	
LiI	12.2	14.8	可溶性
NaI	8.8	—	可溶性
KI	11.2	13.2	一部可溶性
RbI	—	4.3	難溶性
CsI	—	—	不溶性
MgI ₂	10.7	12.7	一部可溶性
CaI ₂	17.2	—	可溶性
SrI ₂	7.0	—	可溶性
BaI ₂	11.2	15.9	可溶性
CoI ₂	12.6	—	可溶性
SbI ₃	—	—	不溶性
ZnI ₂	5.1	11.5	可溶性
SnI ₂	1.3	—	可溶性
Fel ₂	3.8	13.5	一部可溶性
LaI ₃	—	16.7	一部可溶性
NiI ₃	—	3.5	不溶性
MnI ₂	8.9	—	可溶性
NMPI	10.1	—	可溶性
(Ph)(CH ₃) ₃ N ⁺ I ⁻	6.1	—	一部可溶性
Bu ₄ N ⁺ I ⁻	7.1	—	可溶性
(Et)(Ph) ₃ P ⁺ I ⁻	8.9	—	可溶性
NH ₄ ⁺ I ⁻	4.67	—	不溶性

【図面の簡単な説明】

第1及び2図は、1実施例における数種の反応媒質成分

27

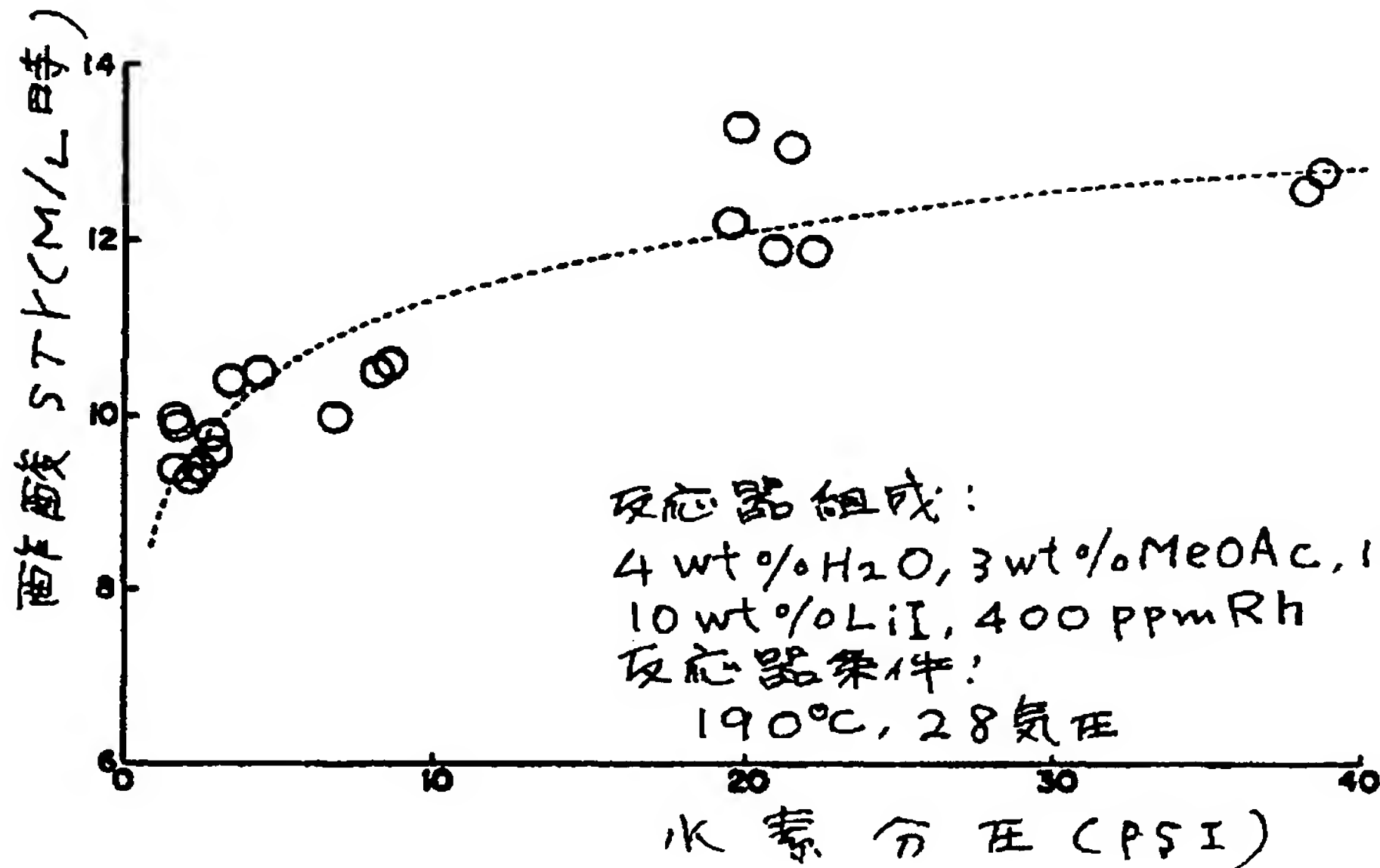
の間の相互作用をグラフで例示し、これは本発明の基礎をなす。

第3～27図は、水素分圧を4psi未満に維持した比較例に

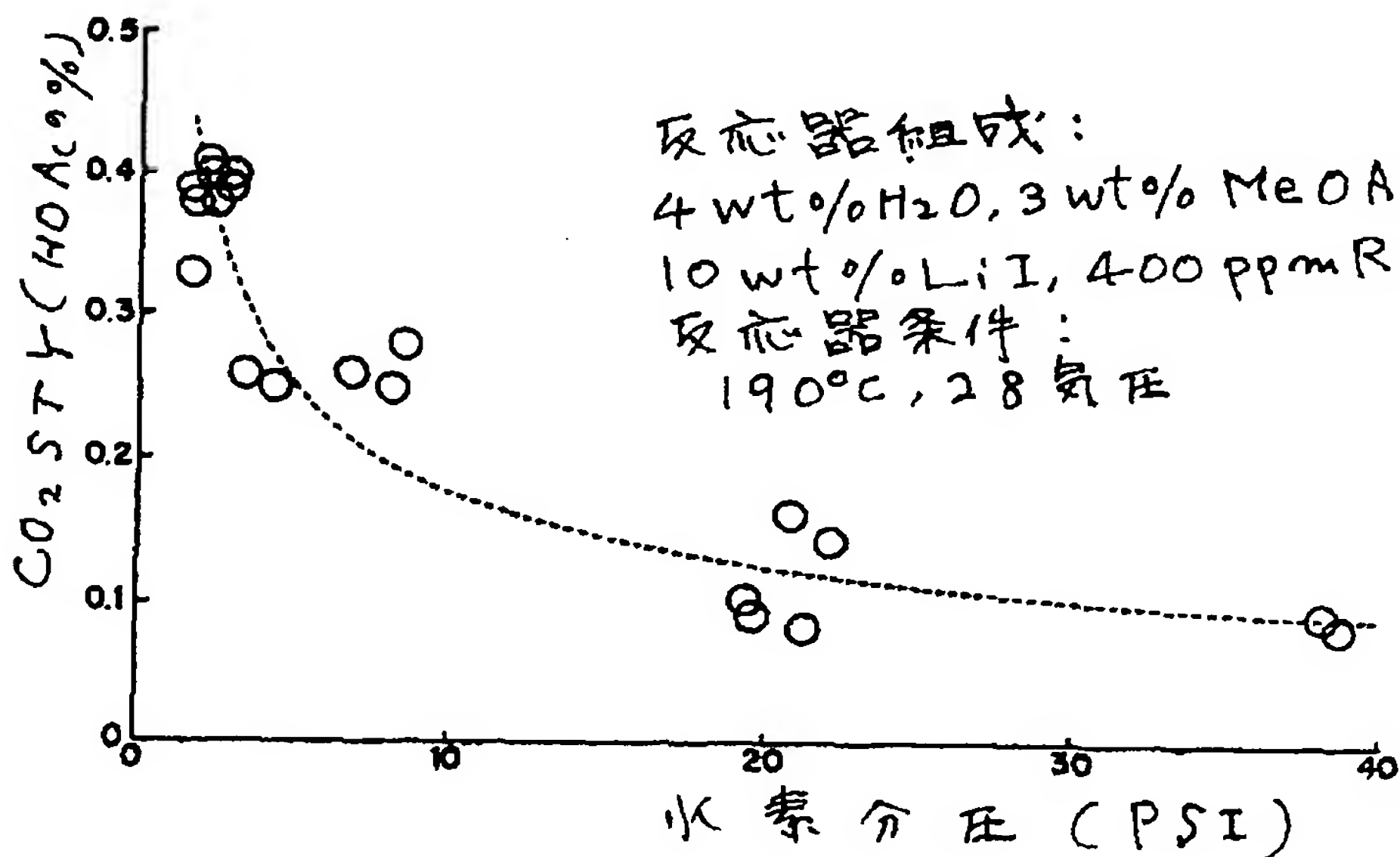
28

おける数種の反応媒質成分の間の相互作用をグラフで例示する。

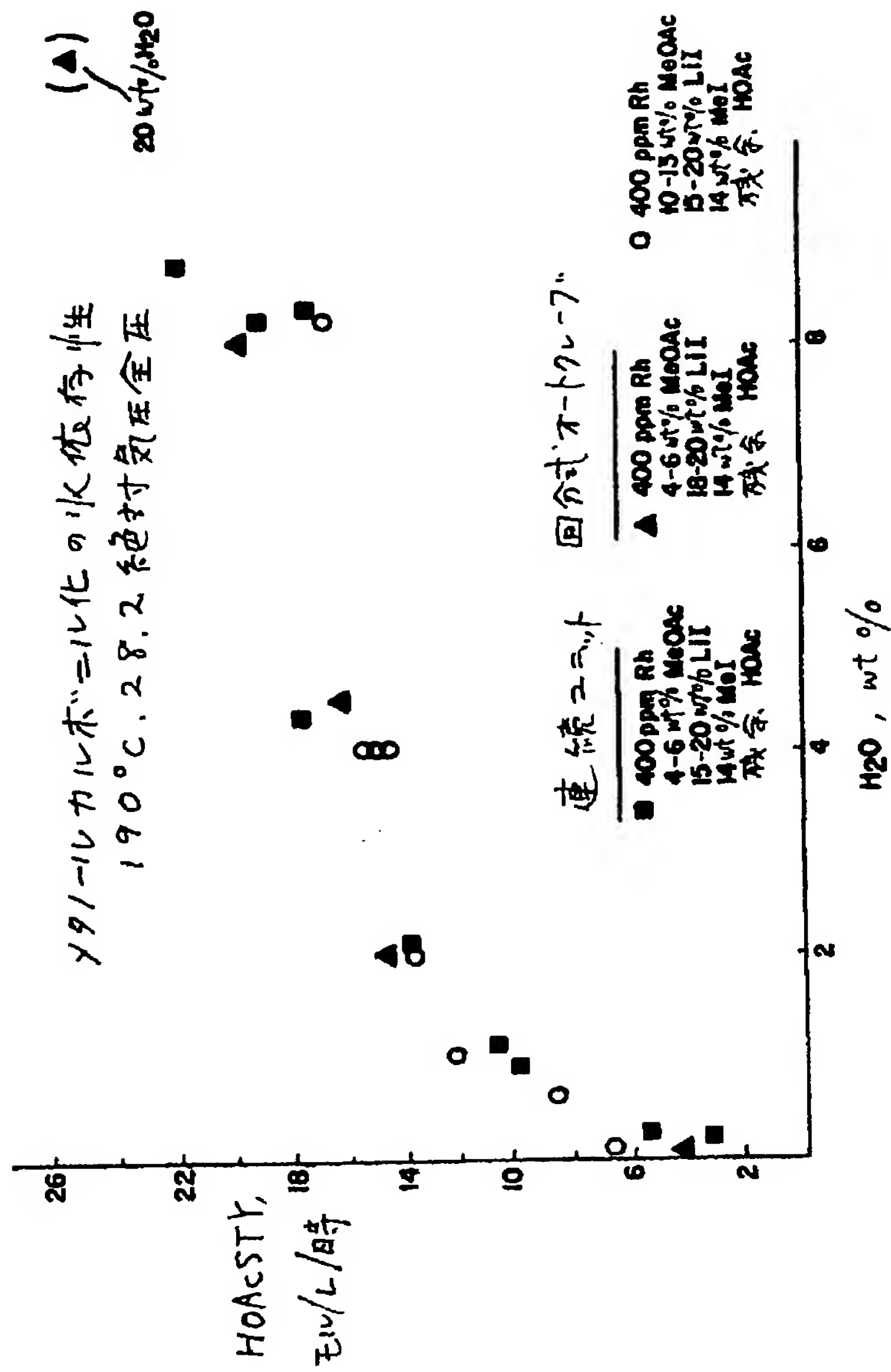
【第1図】



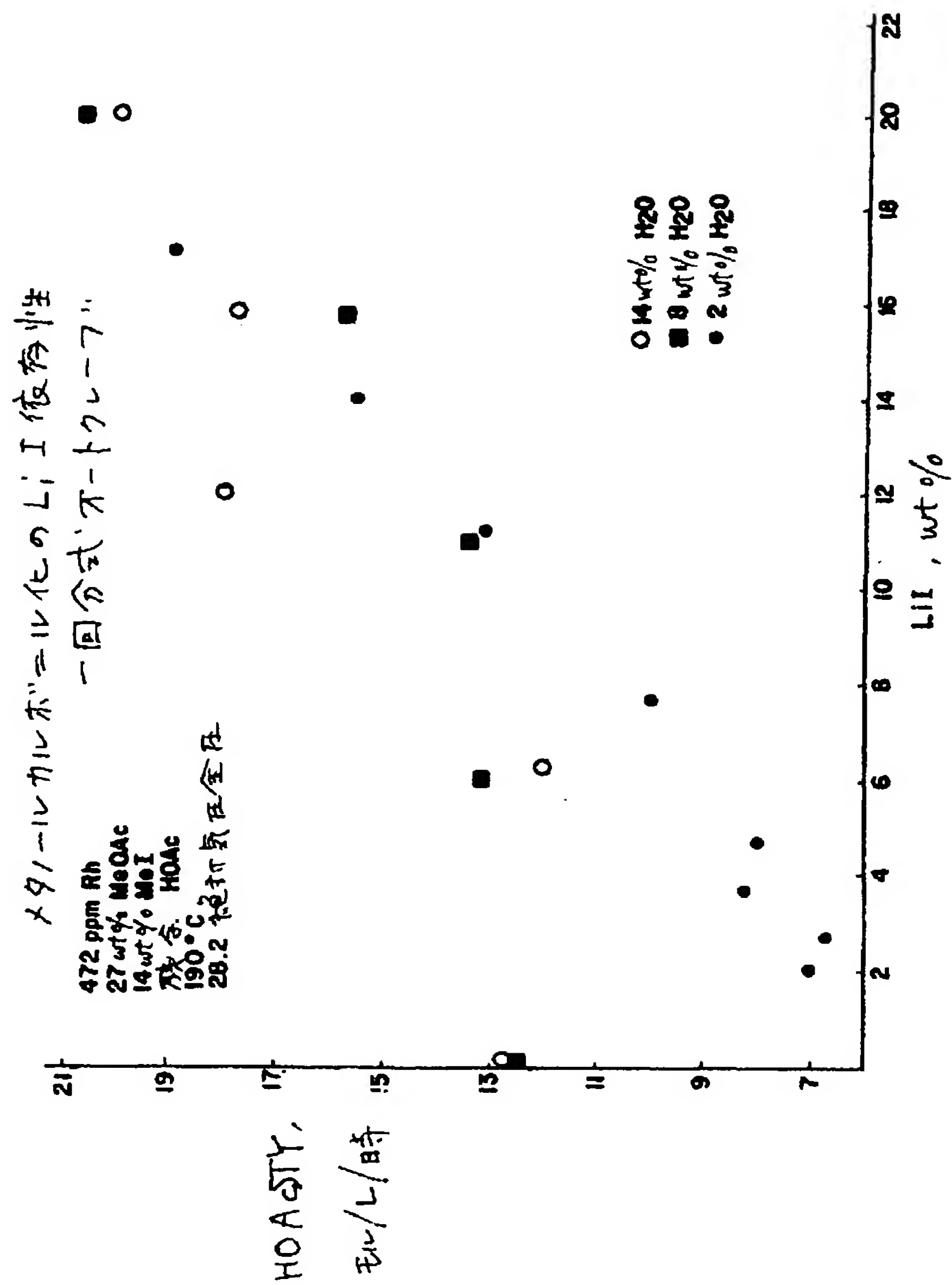
【第2図】



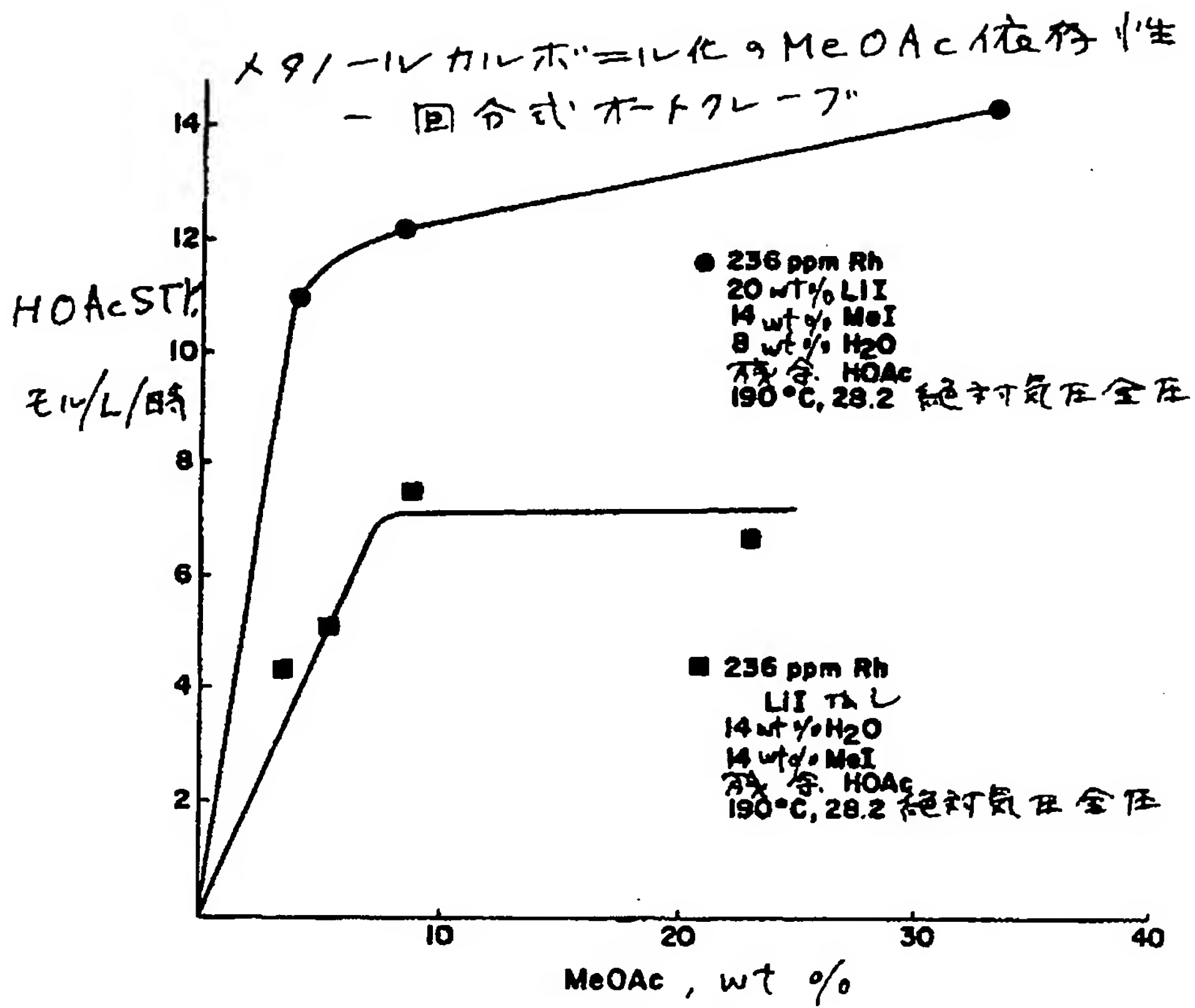
【第3図】



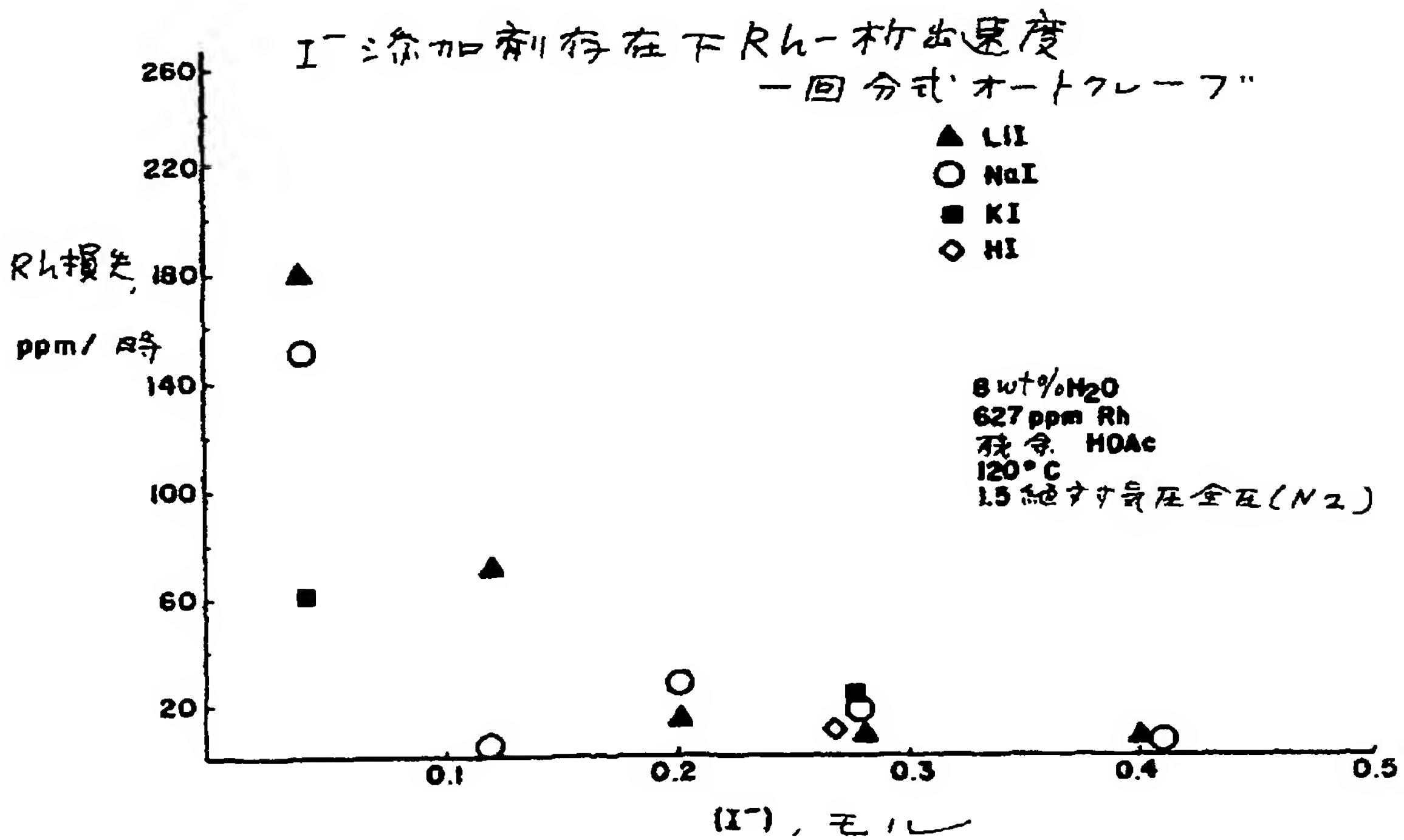
【第4図】



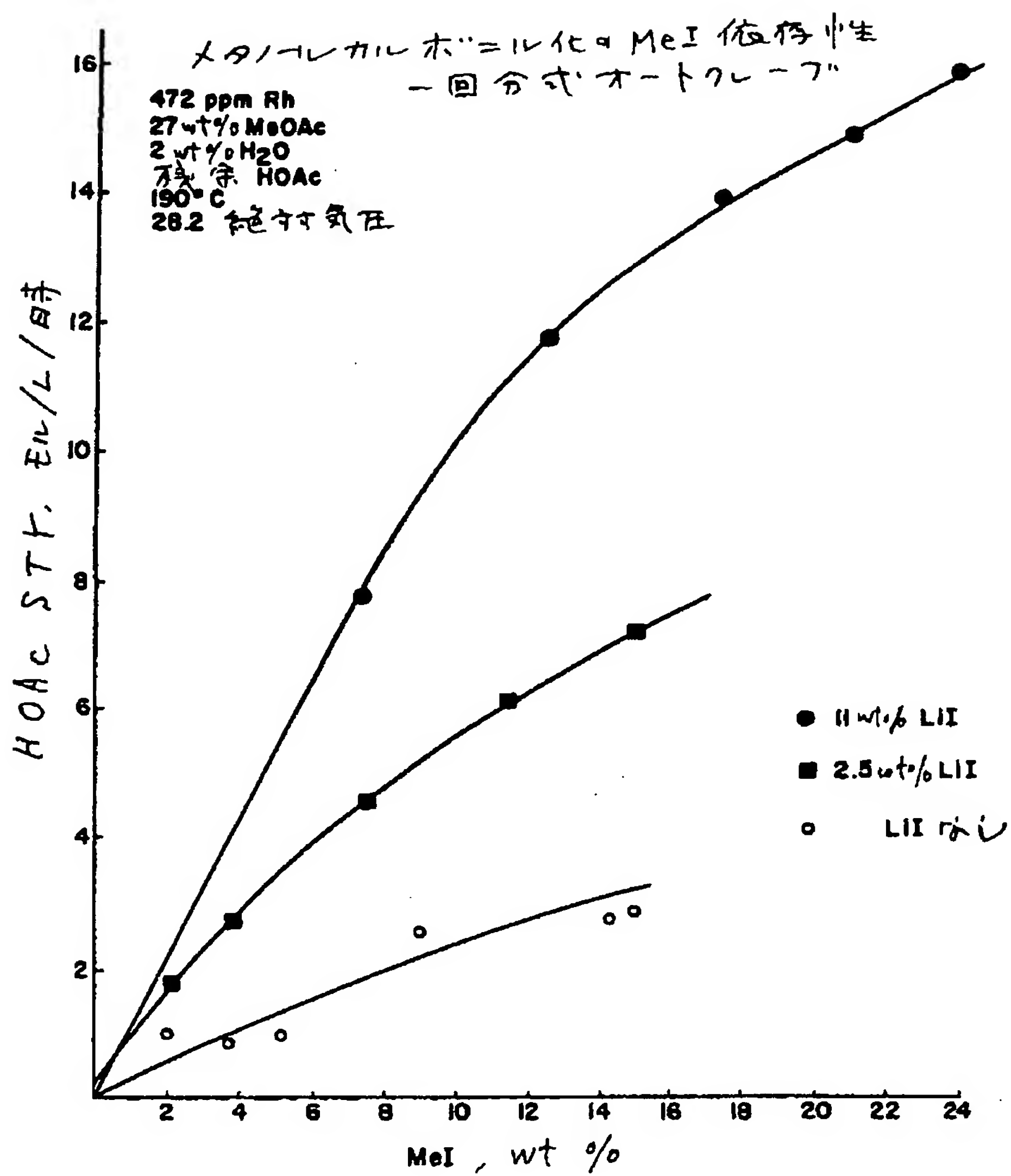
【第5図】



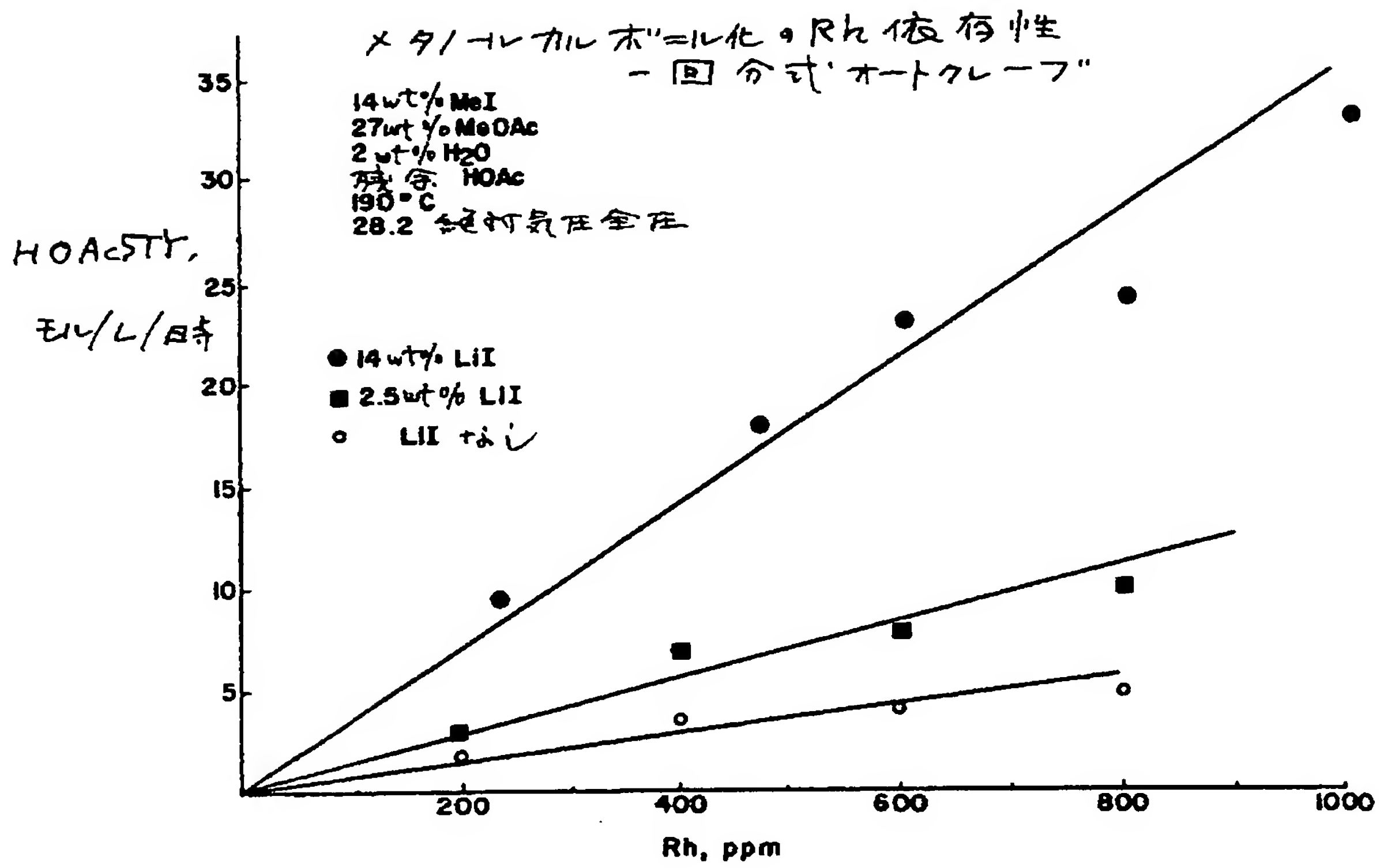
【第11図】



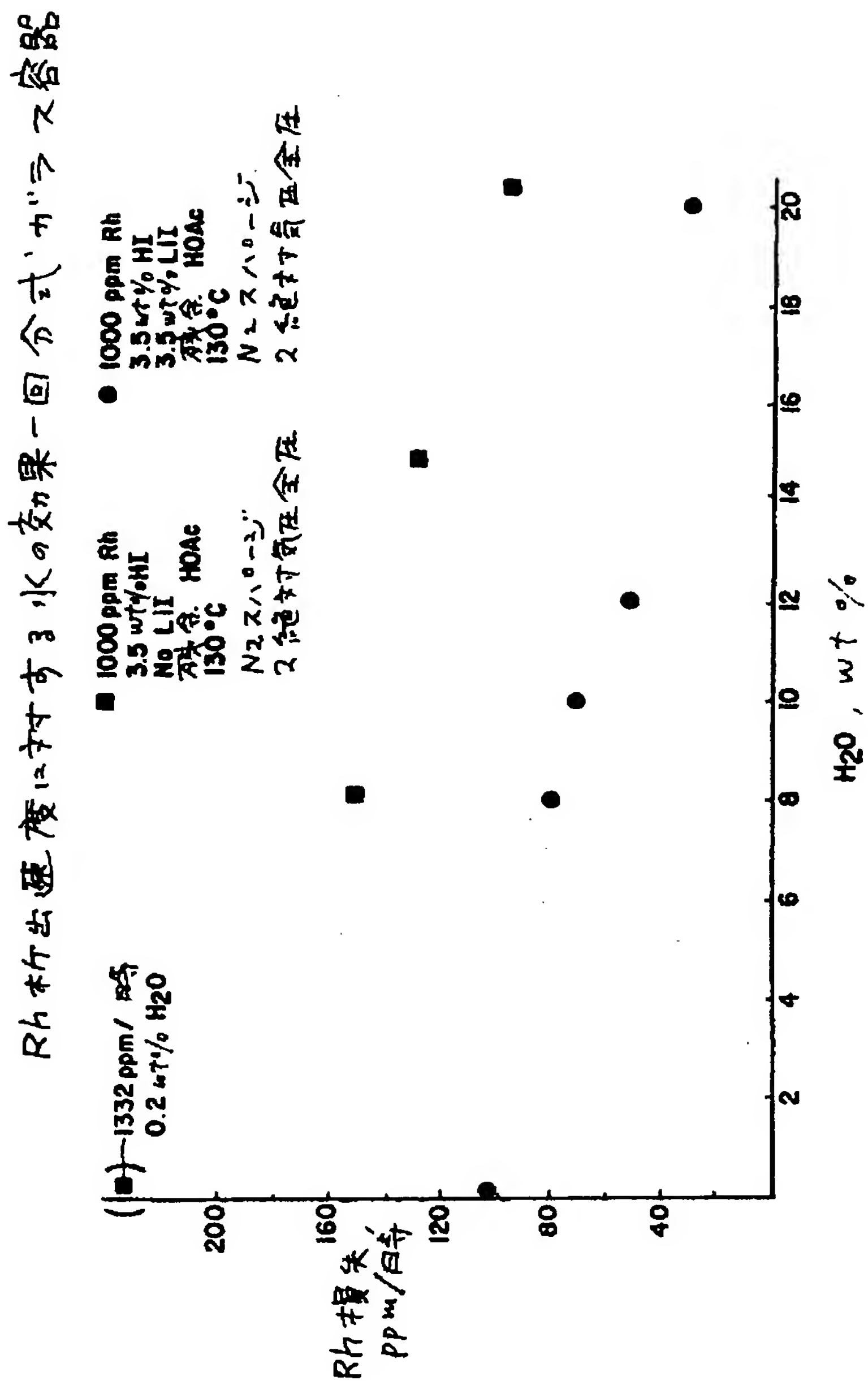
【第6図】



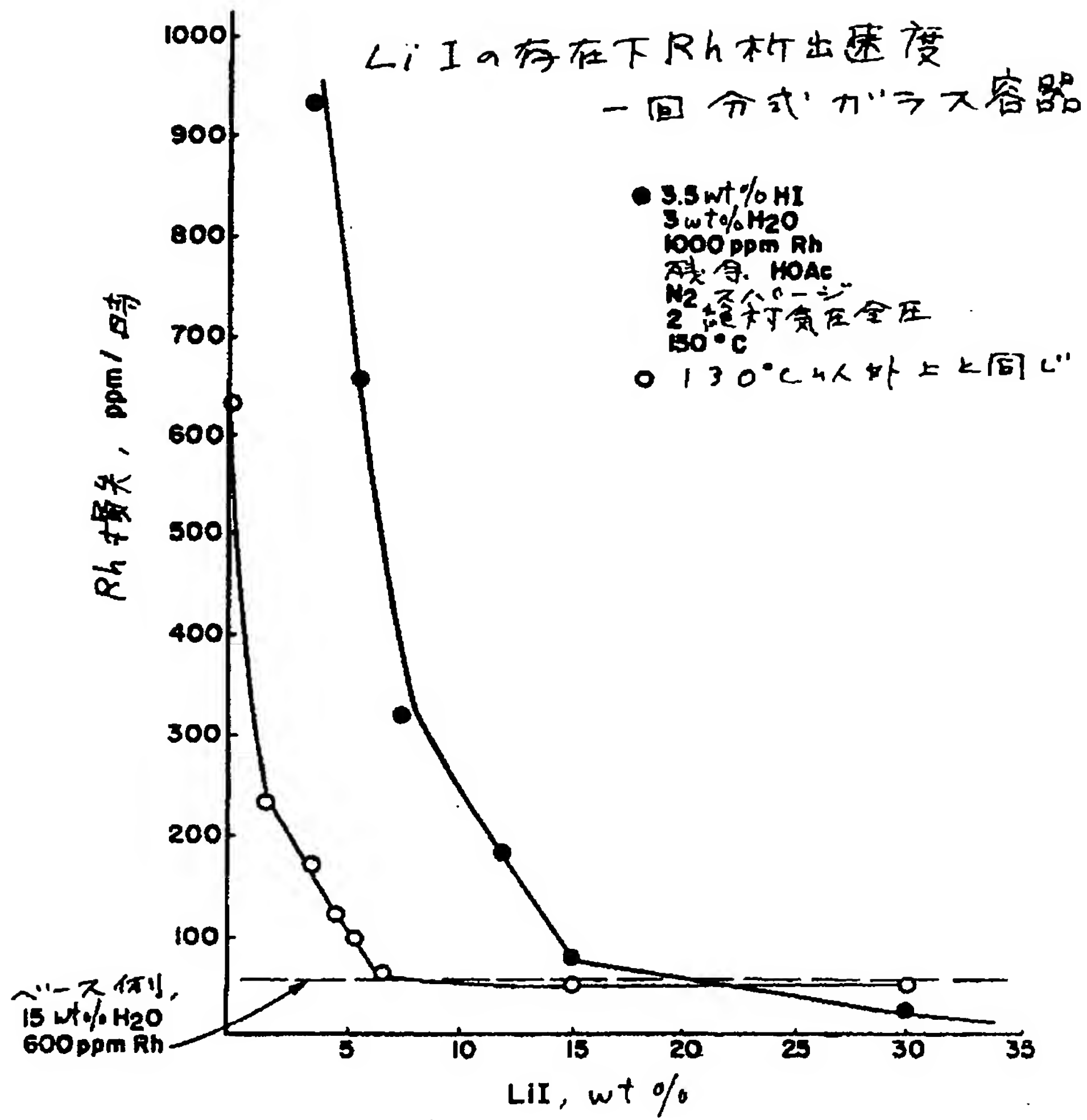
【第7図】



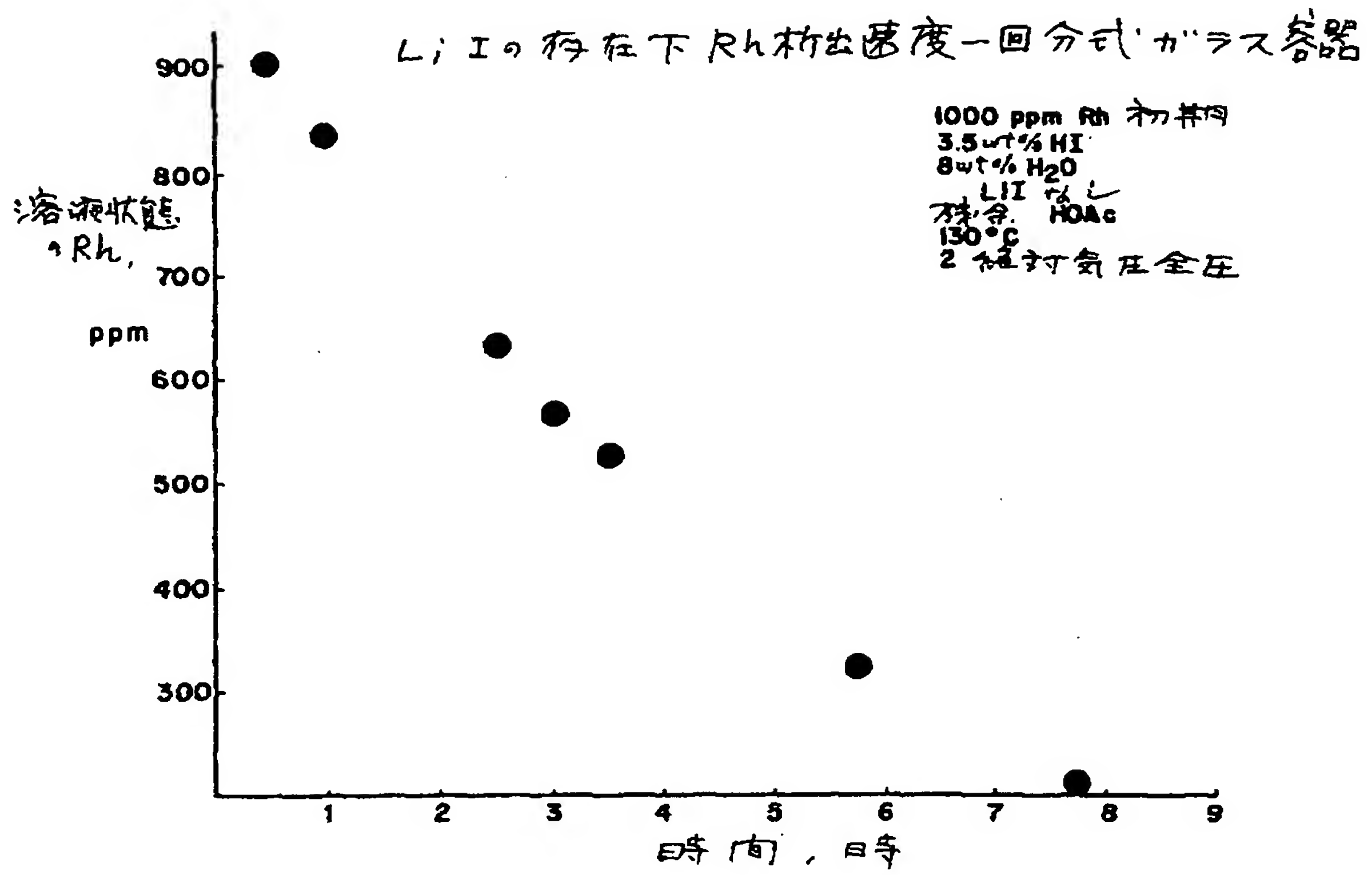
【第8図】



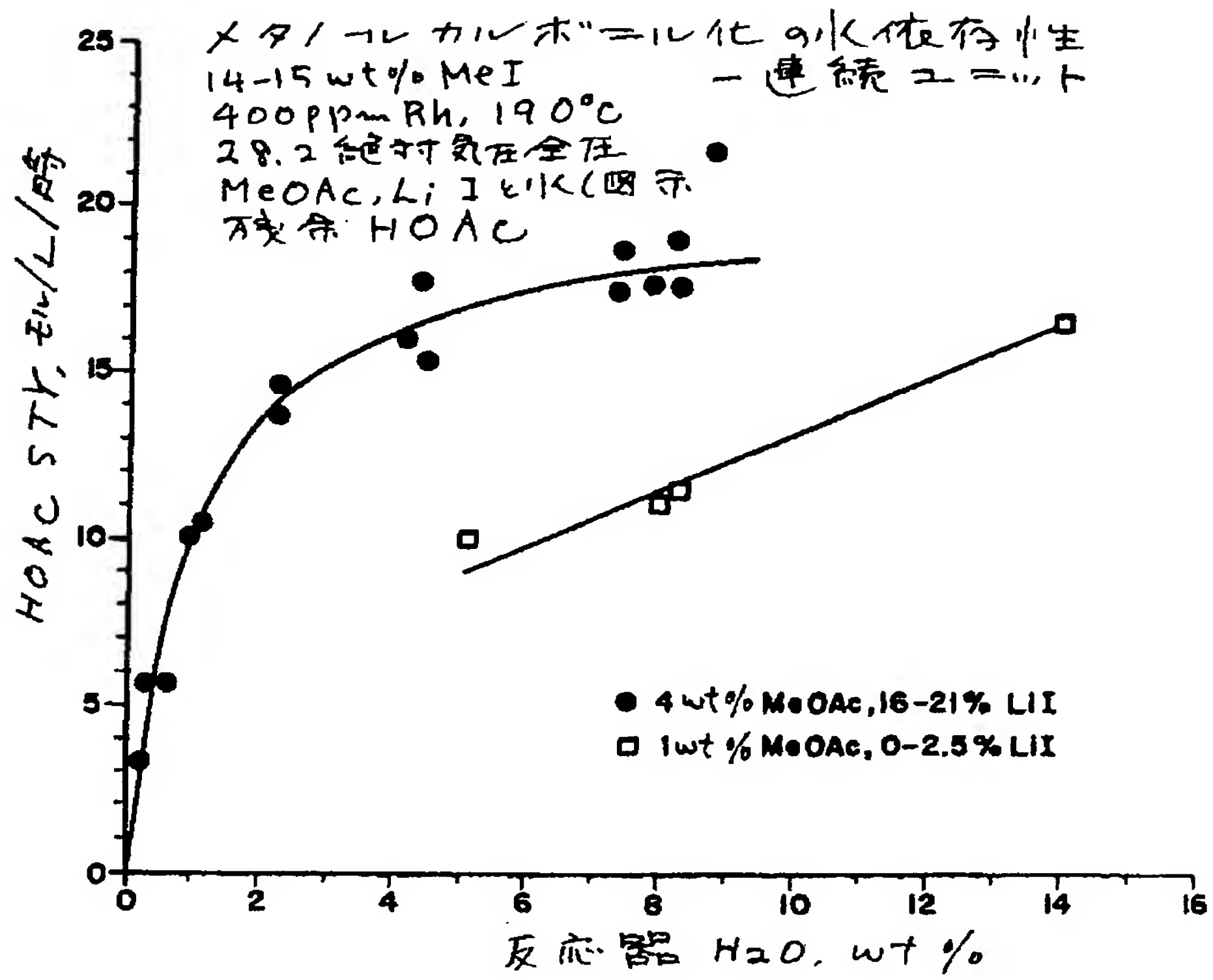
【第9図】



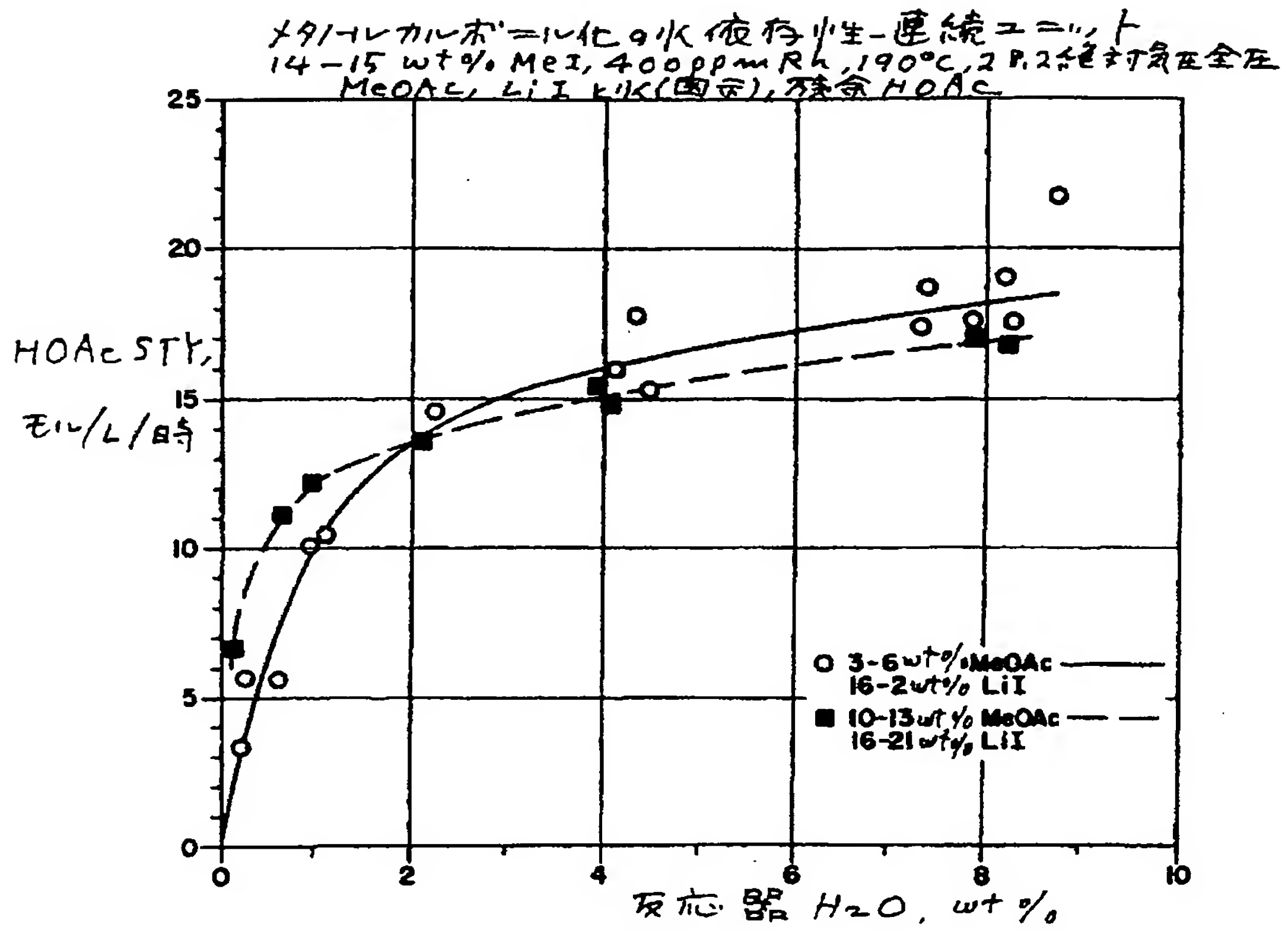
【第10図】



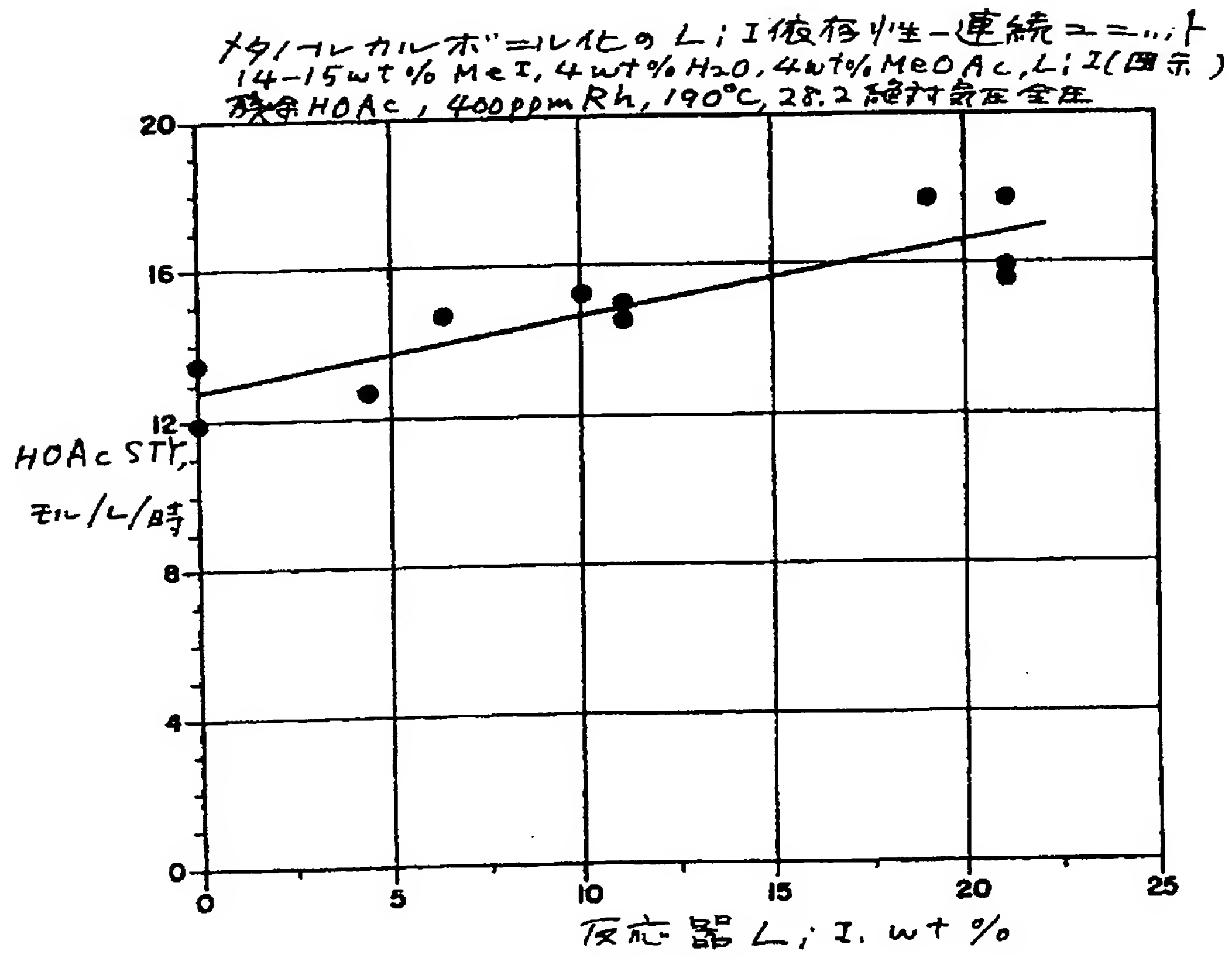
【第12図】



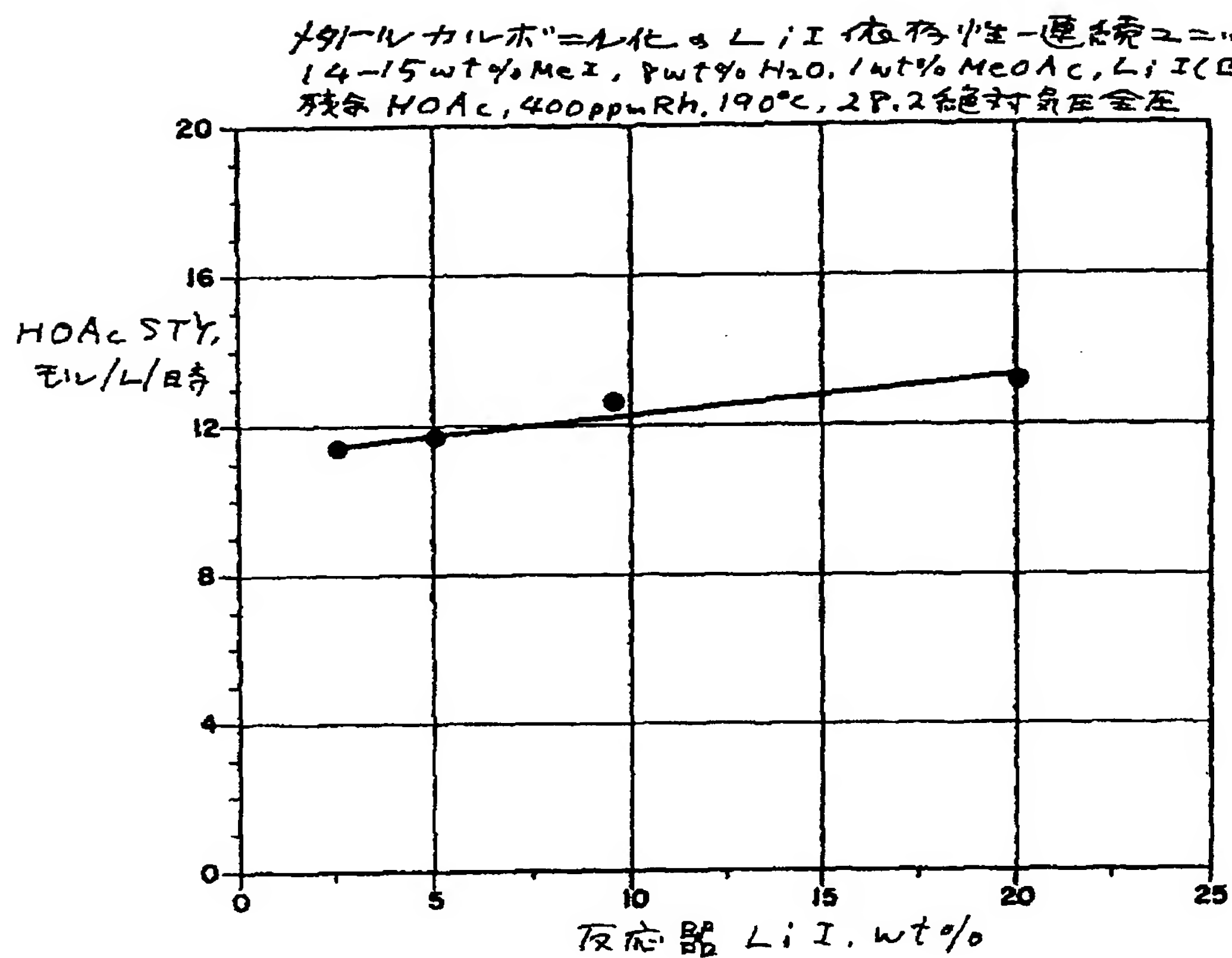
【第13図】



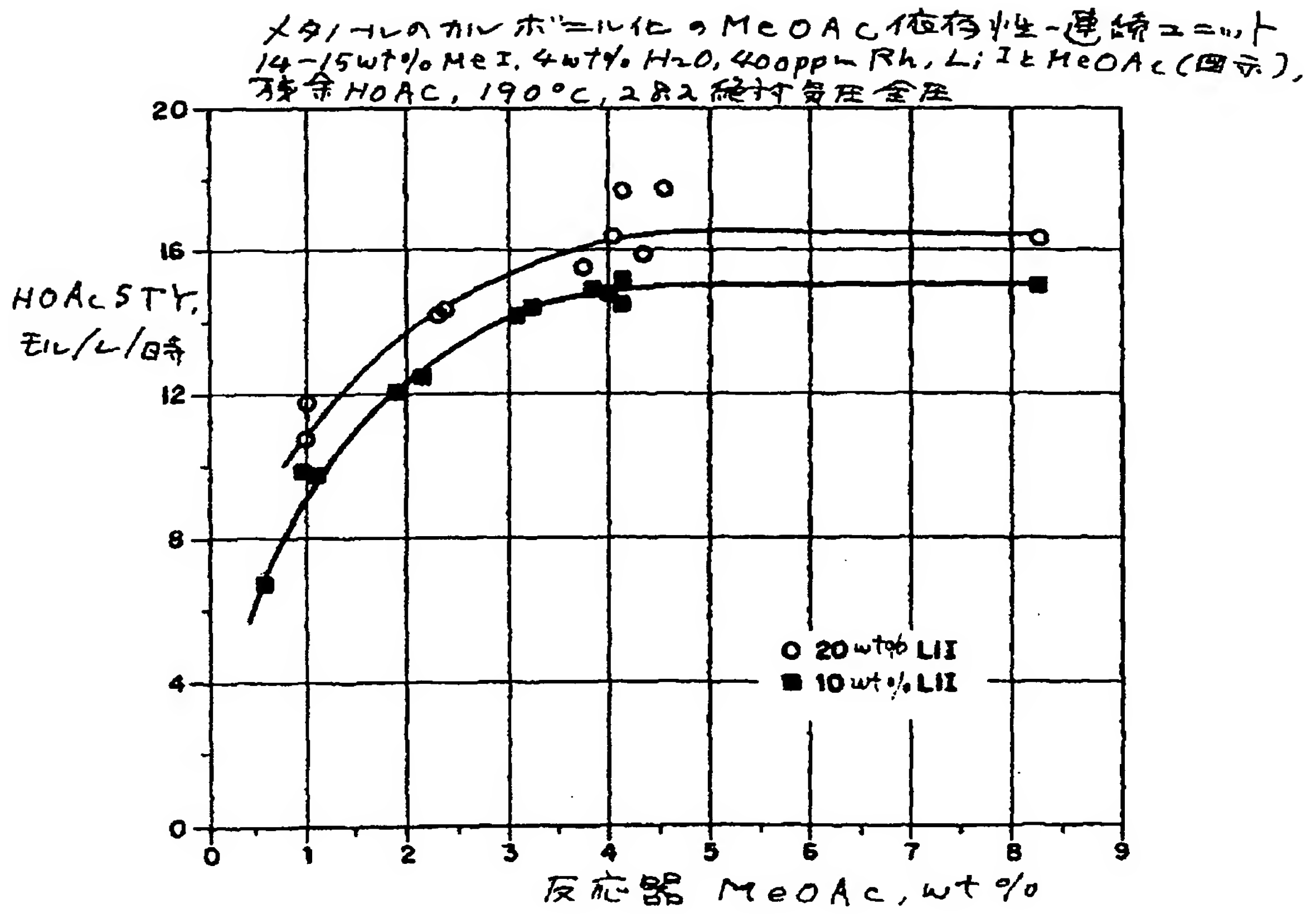
【第14図】



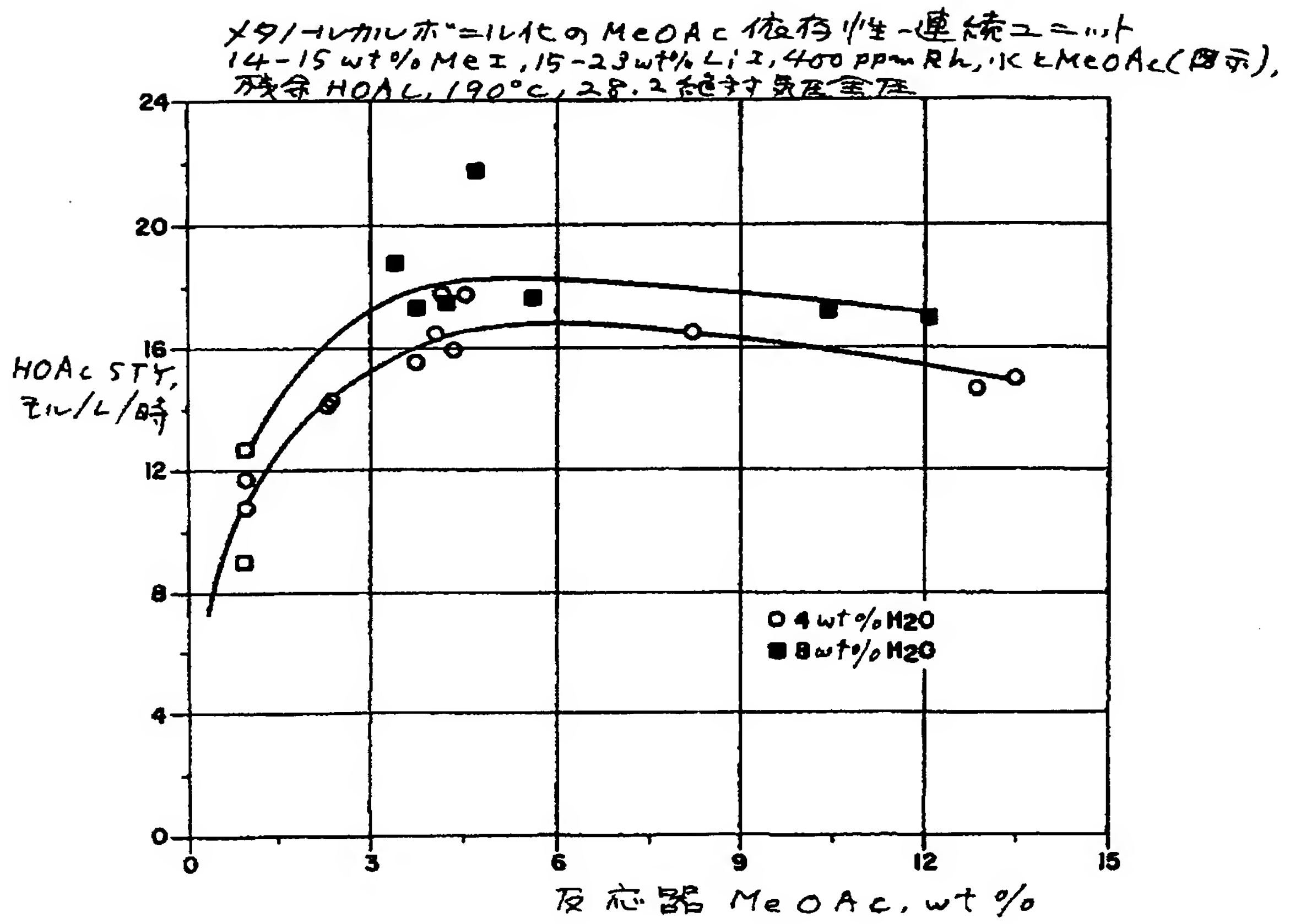
【第15図】



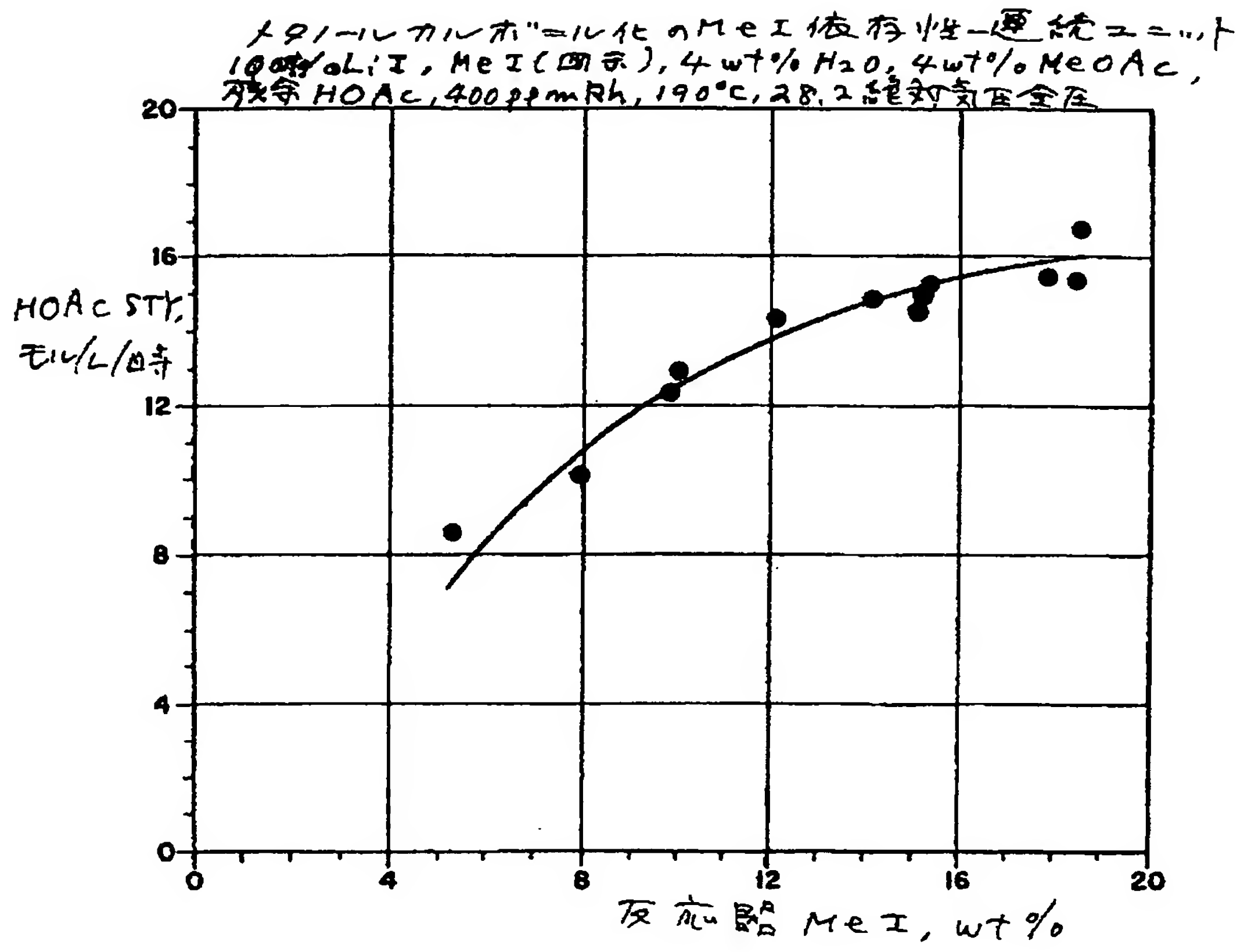
【第16図】



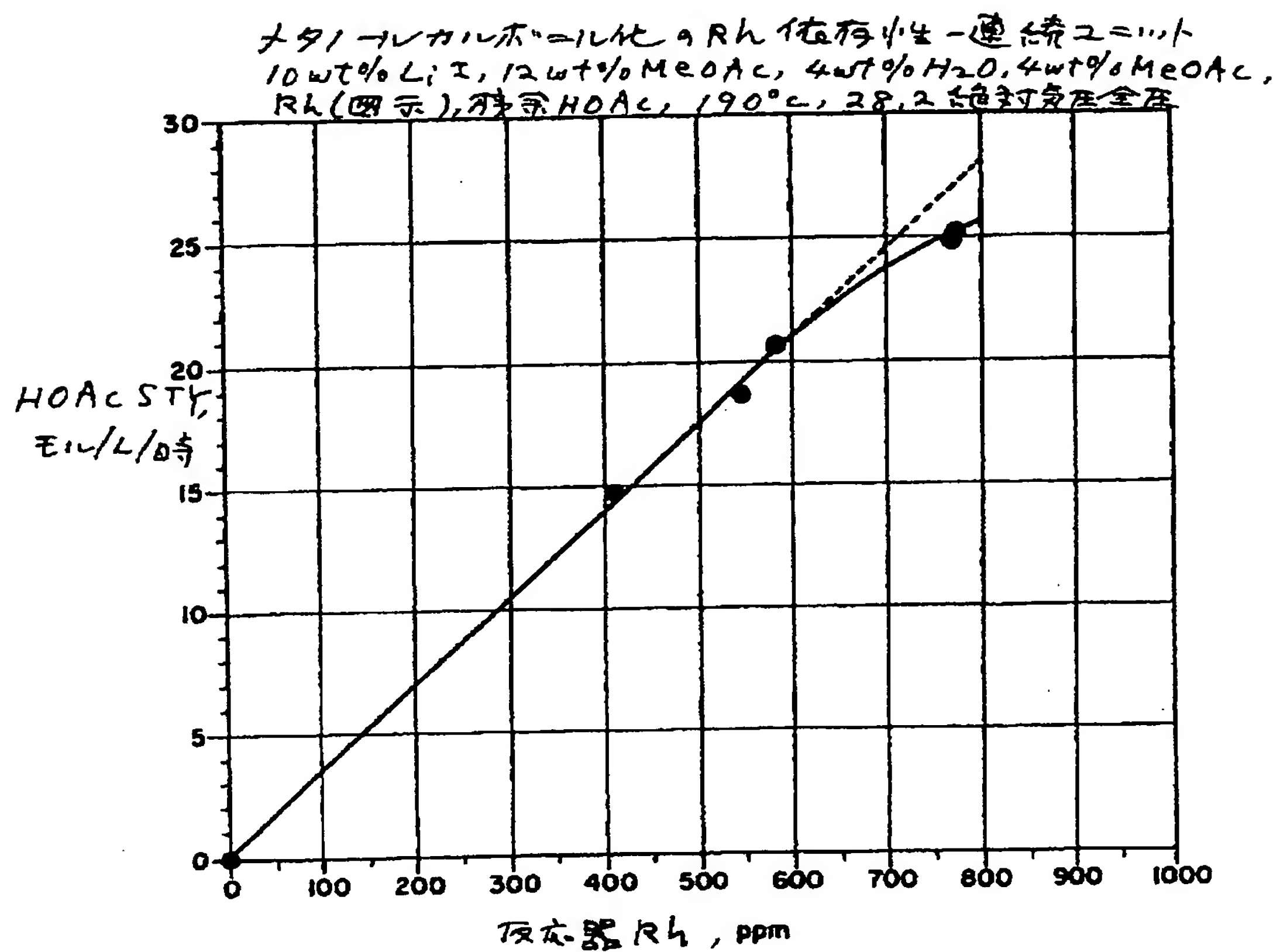
【第17図】



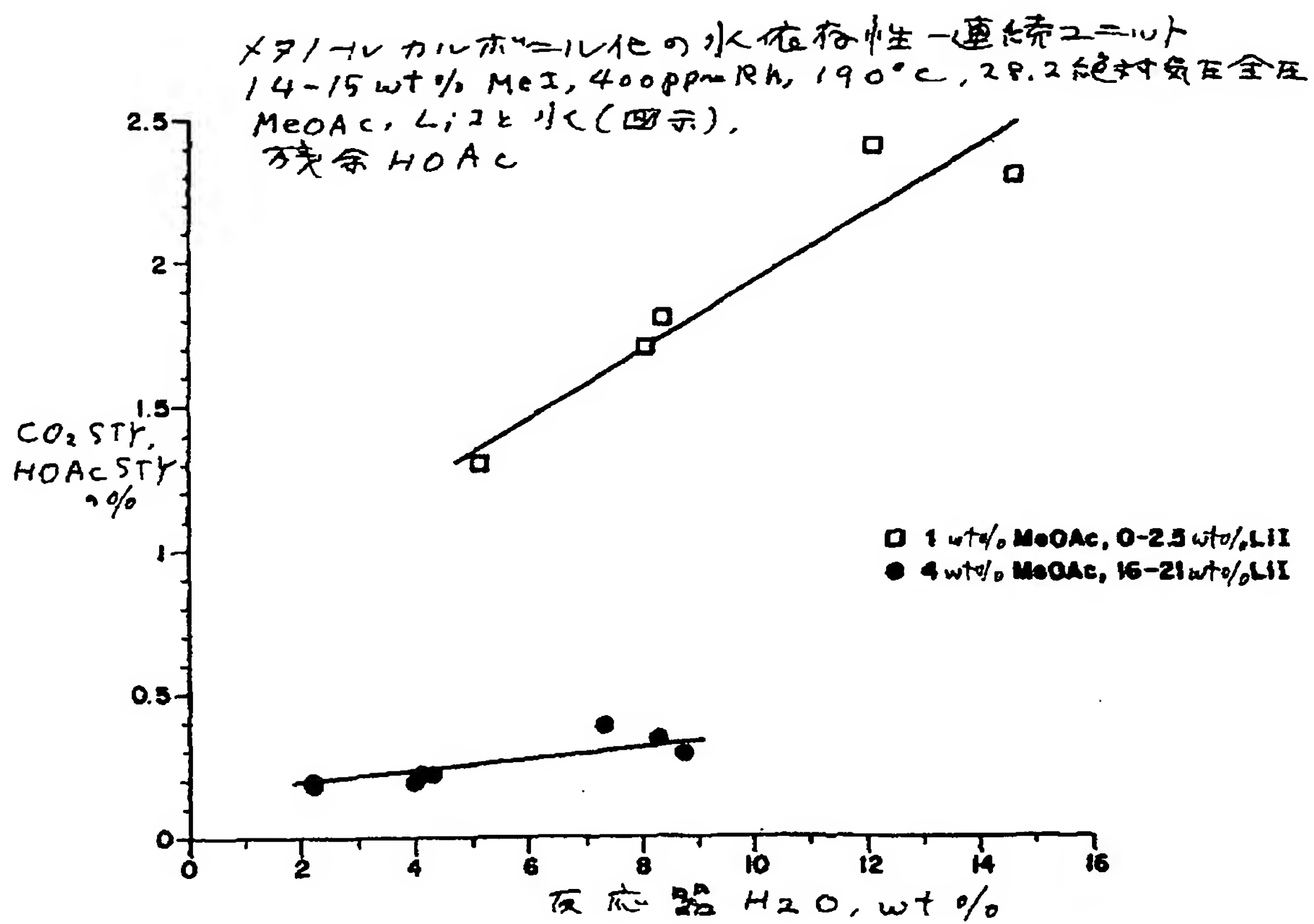
【第18図】



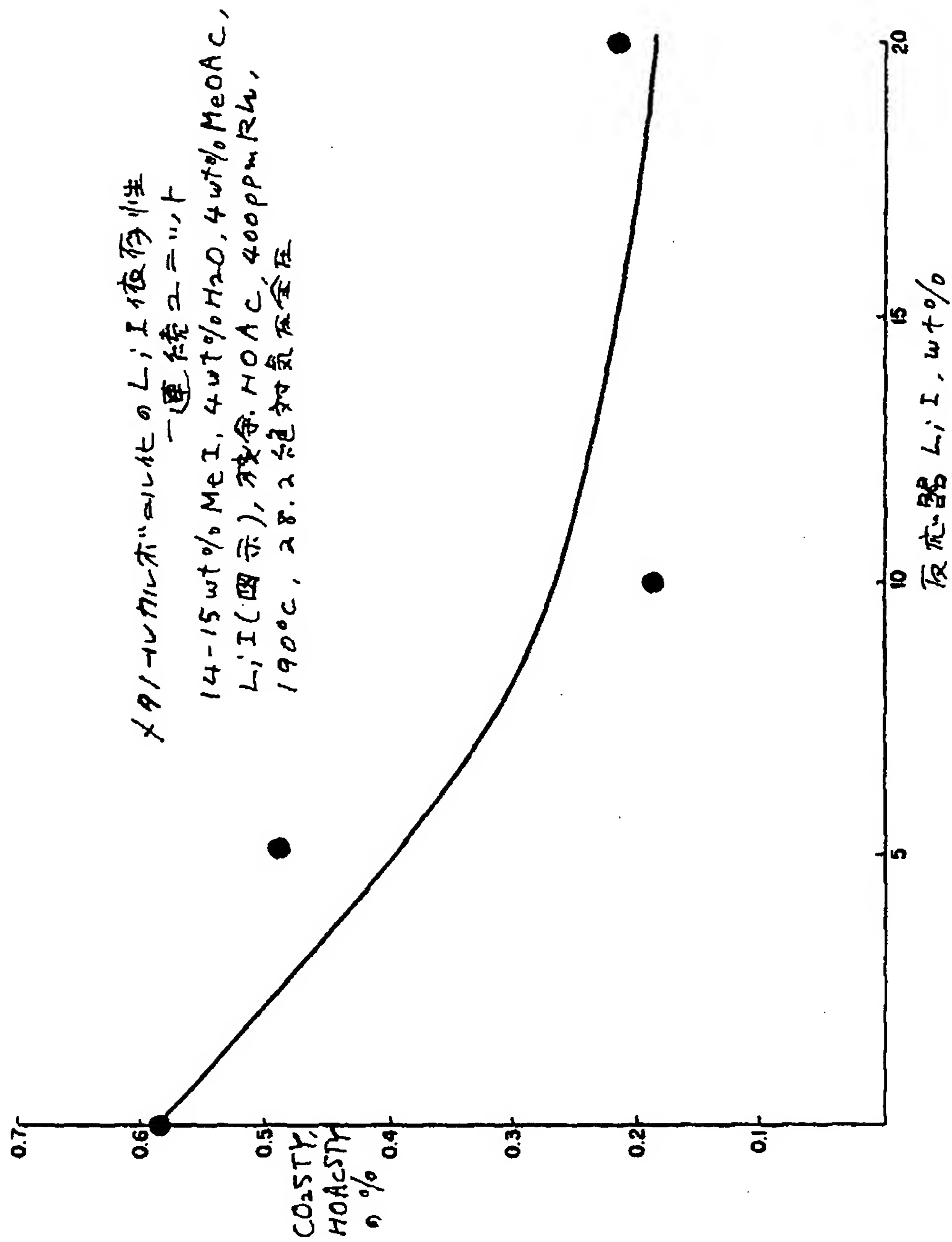
【第19図】



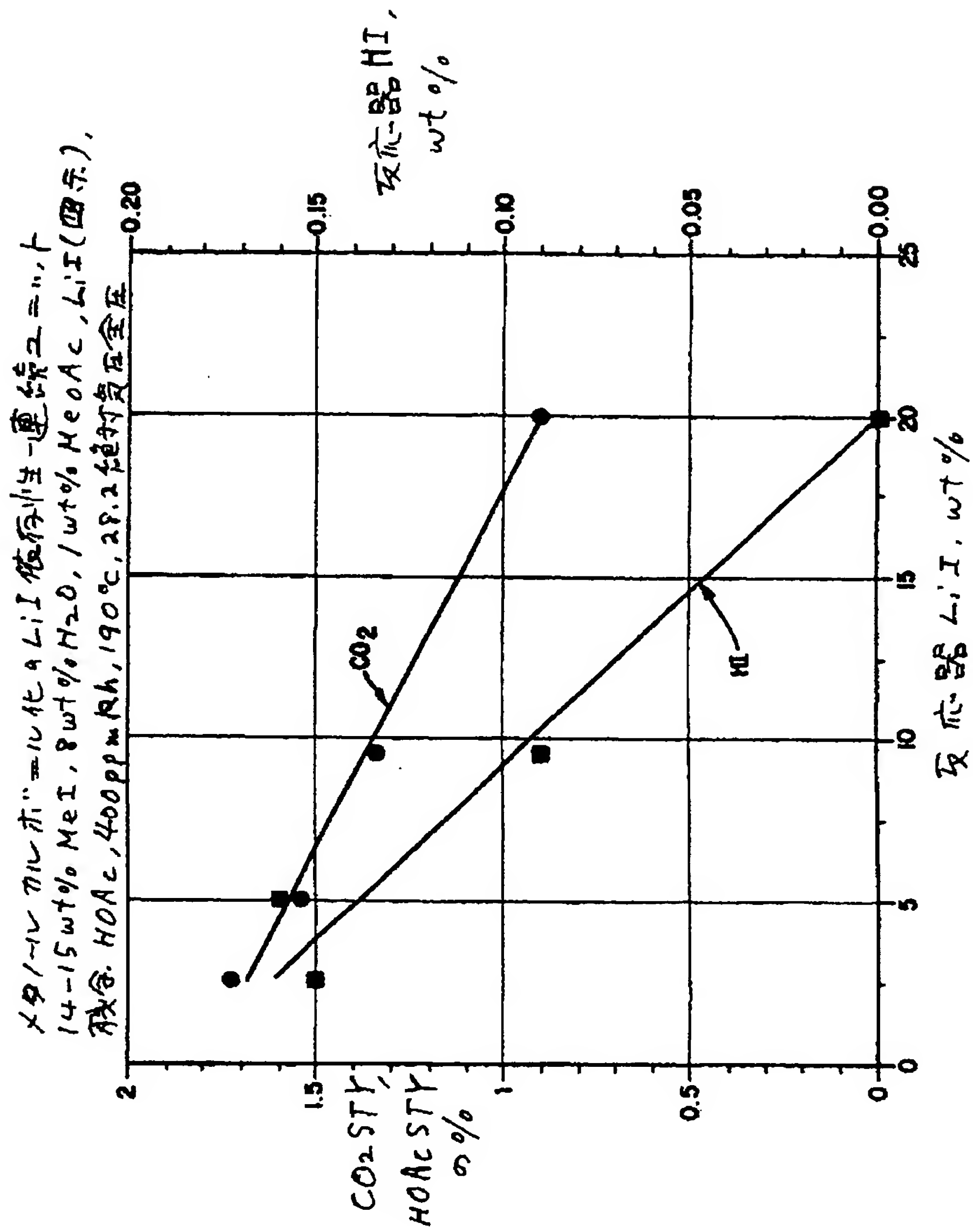
【第20図】



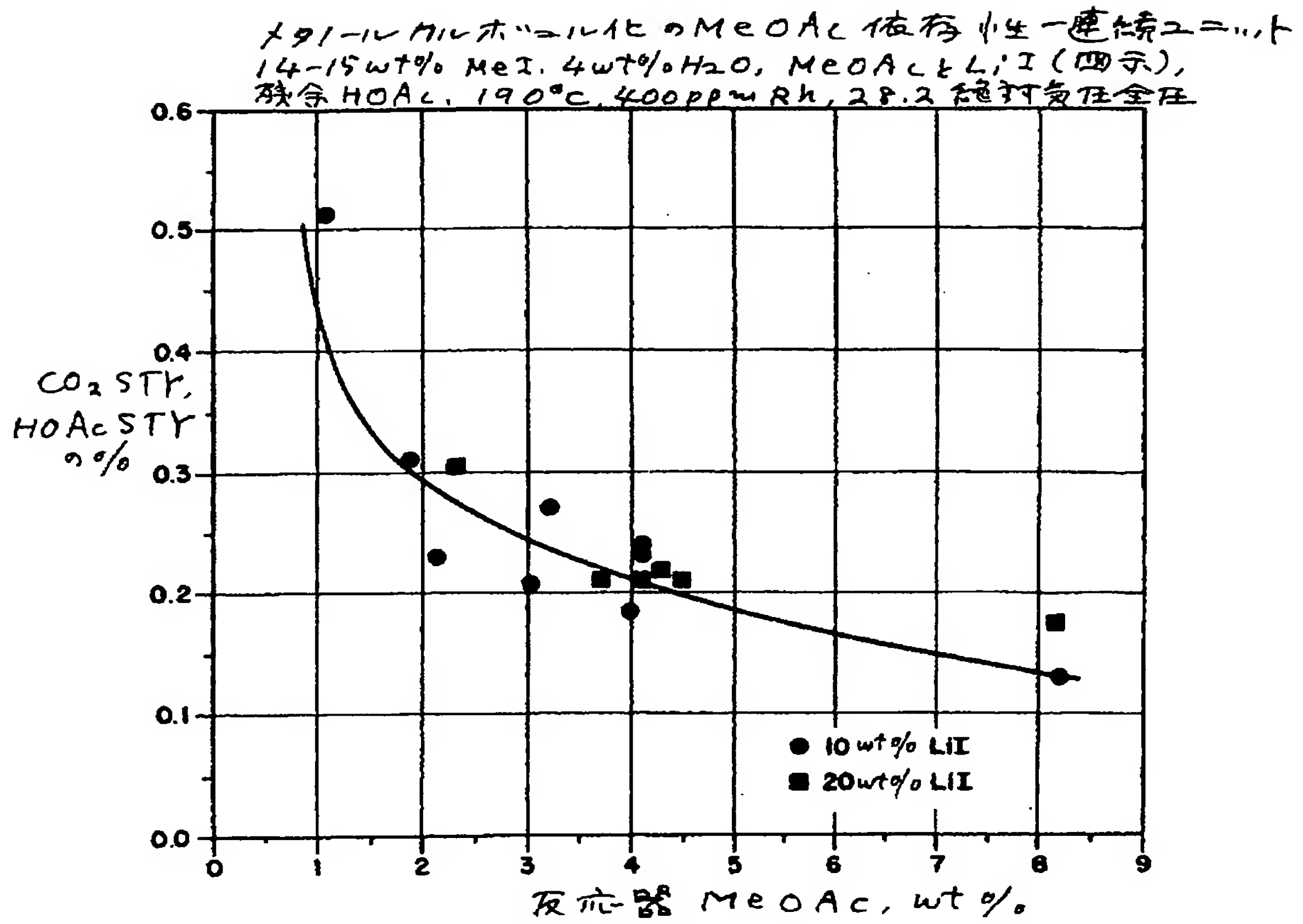
【第 21 図】



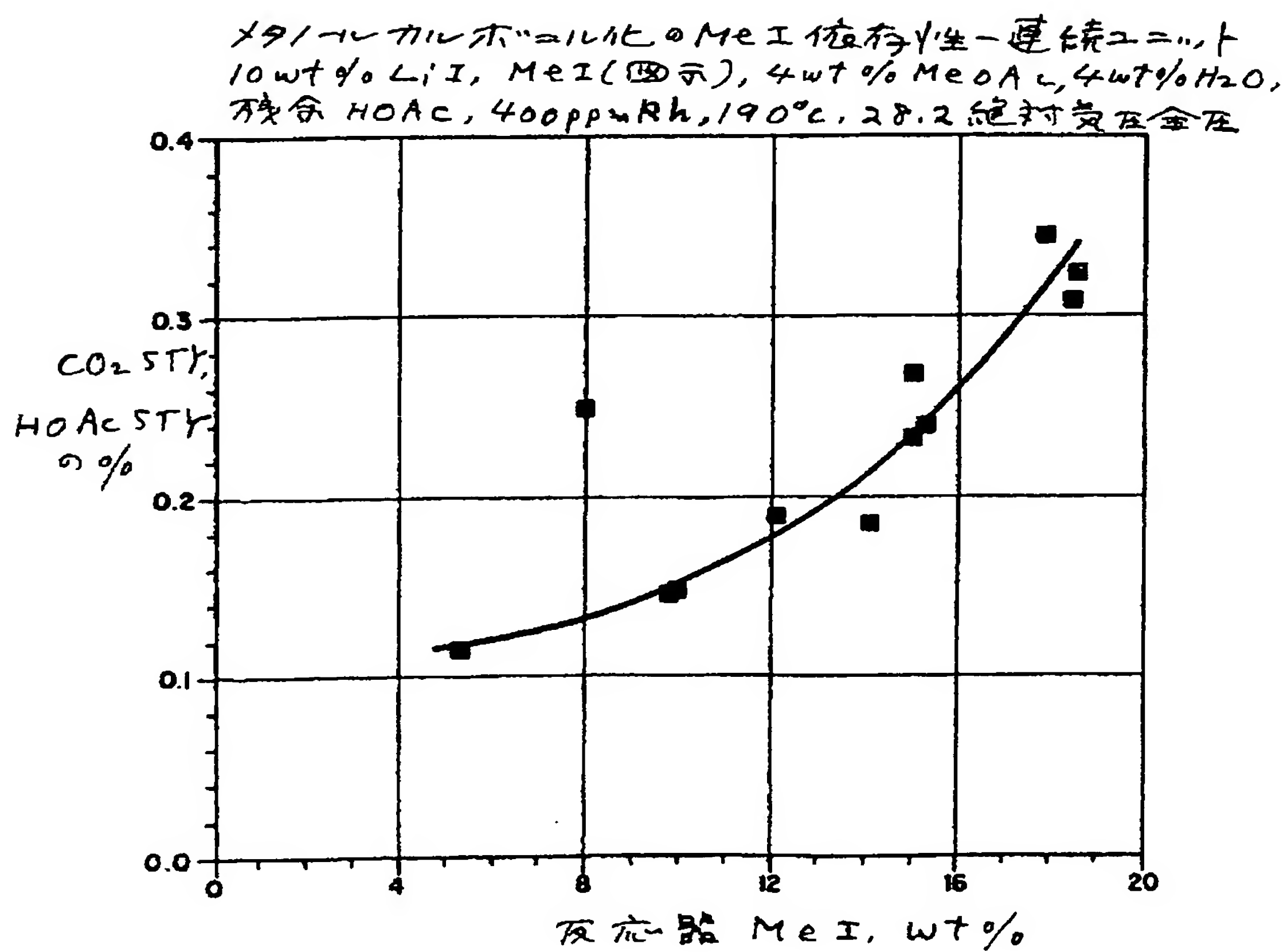
【第22図】



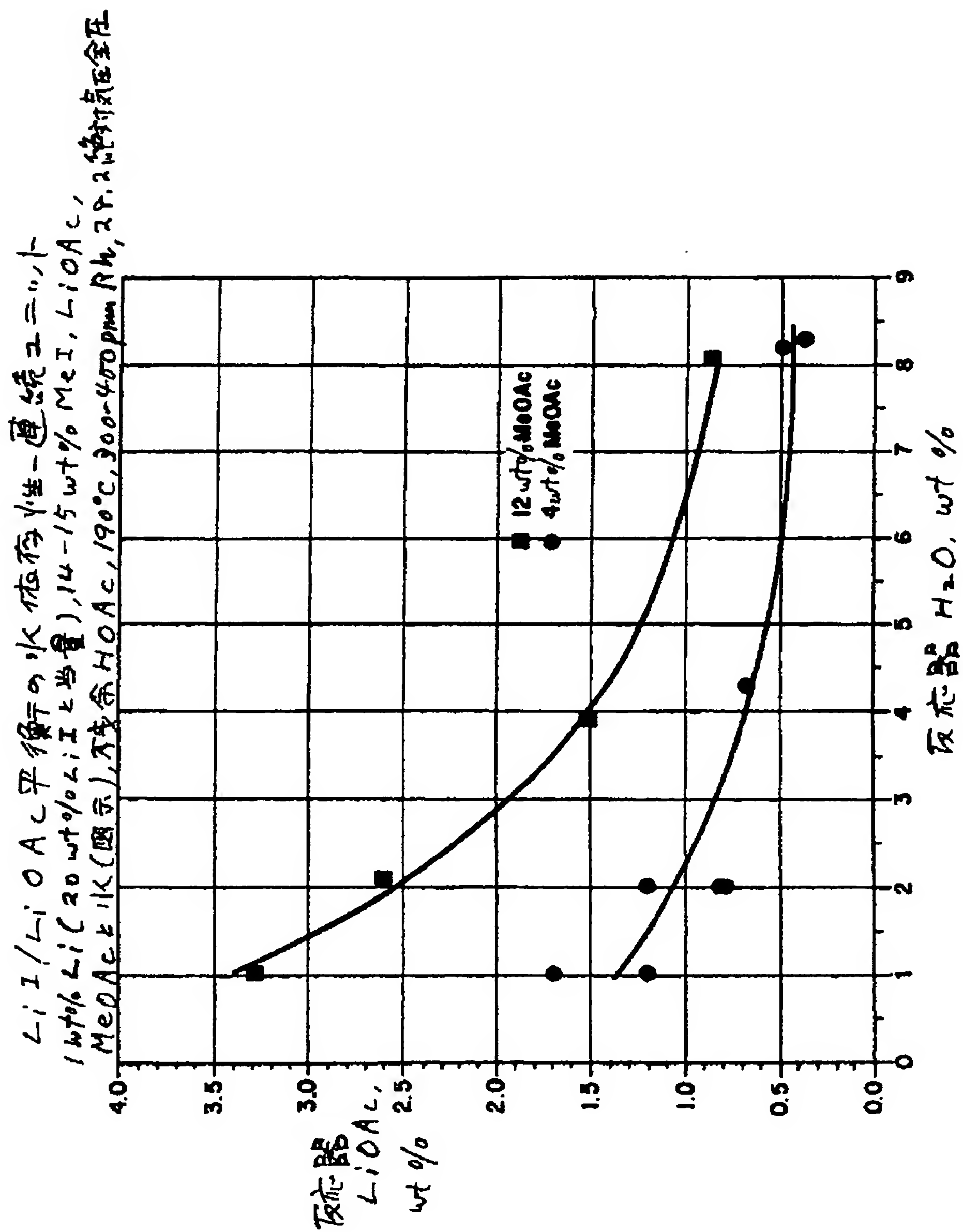
【第23図】



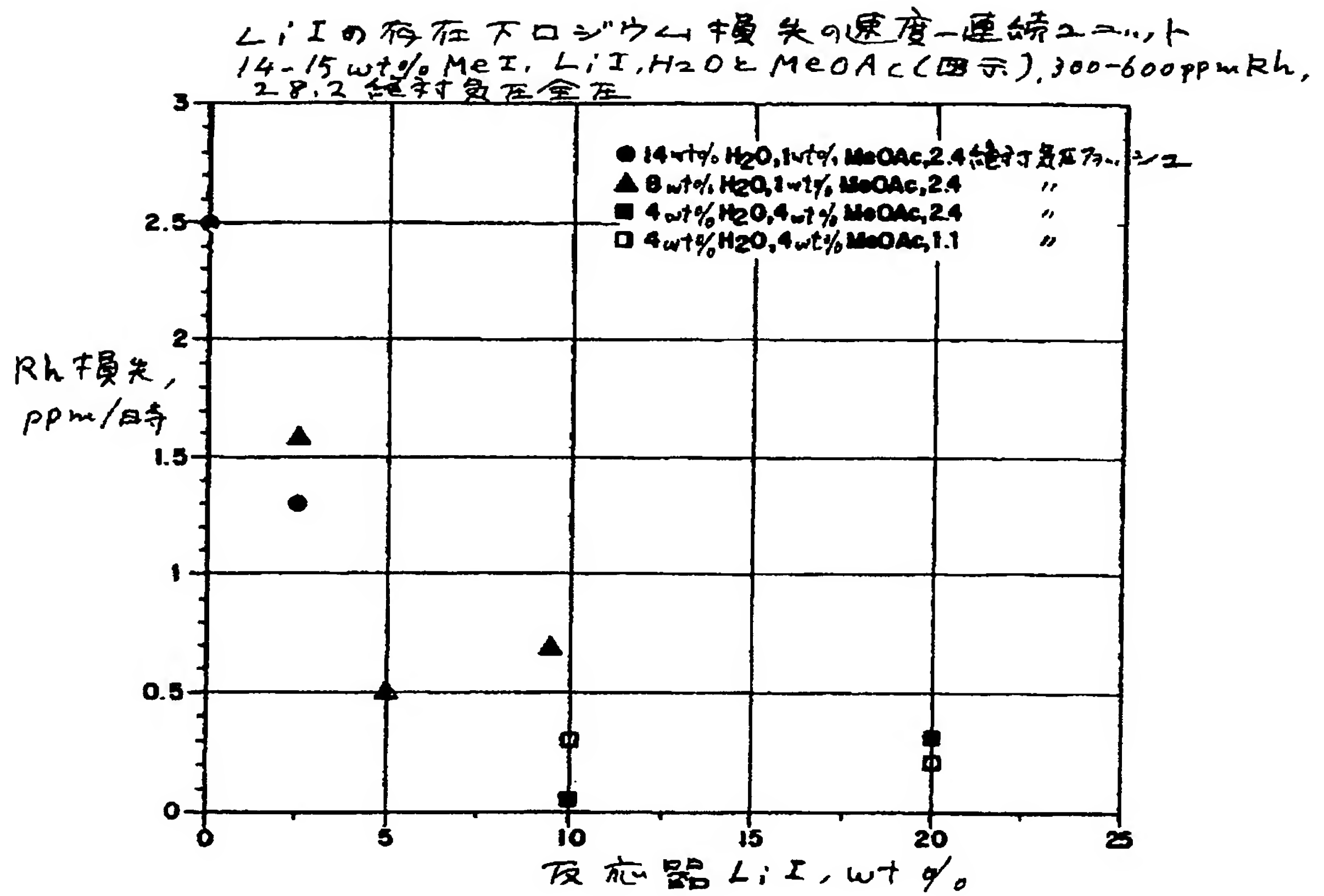
【第24図】



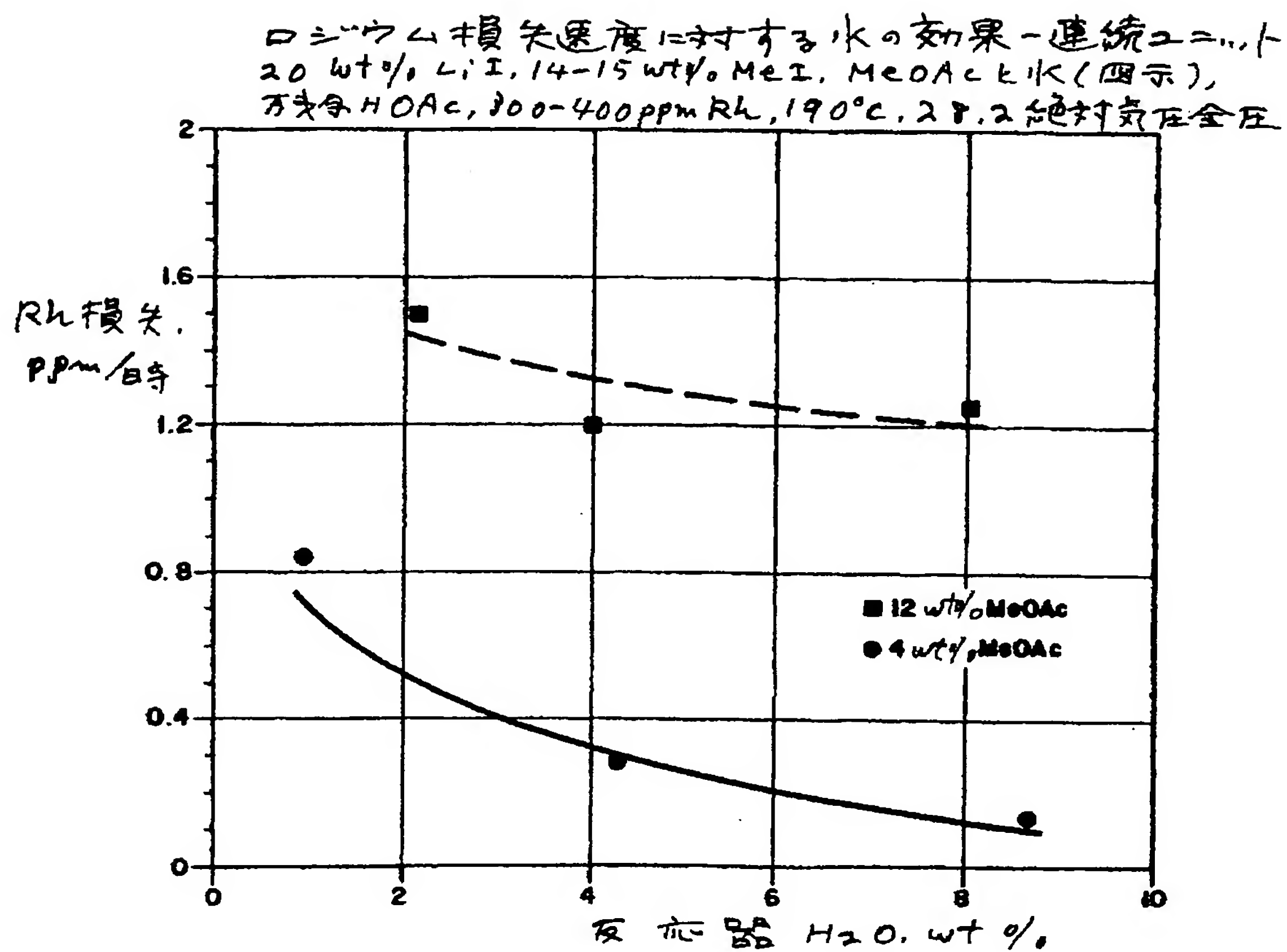
【第25図】



【第26図】



【第27図】



フロントページの続き

(72)発明者 アドルフォ アガイロ

アメリカ合衆国テキサス州 コーパス ク
 リステイ オックスフォード 4606

(56)参考文献 特開 昭61-47441 (J P, A)
 特開 昭58-225037 (J P, A)
 特開 昭59-53440 (J P, A)
 特開 昭58-225038 (J P, A)